

Einsatz der Nah-Infrarot (NIR) – Spektroskopie zur
Prozessoptimierung der Beschichtung von Holzwerkstoffen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Im Institut für Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

an der Universität Rostock

vorgelegt von Andre Denk, geb. am 15.08.1985 in Krasnosjorskoje (Russland)

Rostock, den 22.07.2016

Erstgutachter: Professor Dr. Udo Kragl
Universität Rostock
Institut für Chemie

Zweitgutachter: Professor Dr. Andreas Liese
Technische Universität Hamburg-Harburg
Institut für Technische Biokatalyse

Datum der Einreichung: 22.Juli 2016

Datum der Verteidigung: 13.Dezember 2016

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 21. Februar 2017

.....

Andre Denk

DANKSAGUNG

Prof. Dr. Udo Kragl danke ich für die Möglichkeit die Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können.

Mein Dank gilt Herrn Ingo Lehnhoff und Herrn Harald Schick für die Möglichkeit meine Arbeit in Zusammenarbeit mit der Firma SWISS KRONO TEX anzufertigen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Norbert Kalwa, der mich bei der Entstehung meiner Dissertation mit seiner fachlichen Kompetenz betreut hat.

Ebenfalls danke ich meine Kolleginnen Maika George und Sabrina Pfeiffer für die gute Zusammenarbeit, ständige Hilfsbereitschaft und viele Diskussionen mit hilfreichen Ideen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Torsten Kopp für die zahlreichen Motivationsgespräche während der Entstehungsphase dieser Arbeit.

Bei Herr Dr. Christian Krapf möchte ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der NIR-Messungen bedanken.

Auch bei Kai Tönse, Björn Burgmann, Thomas Lehmann und Frank Oldorff möchte ich mich für die Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung der Versuche an den Produktionsanlagen bedanken.

Allen Kolleginnen und Kollegen der Firma SWISS KRONO TEX danke ich herzlich für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die Bereitschaft mich bei meinen Versuchen jederzeit zu unterstützen.

Abschließend noch ein großer Dank an meine Frau Tanja und meine Eltern für die Unterstützung, Geduld und Verständnis während der gesamten Zeit meiner Promotion und an meine Töchter Lisa und Alina für die schönen Momente der Ablenkung während meiner Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Entwicklung einer Echtzeitüberwachung mittels NIR-Spektroskopie für Beschichtungsprozesse bei der industriellen Herstellung von Laminatfußböden. In einer In-Line-Messung werden die Produktionsparameter, wie die Auftragsmenge der Grundierungs- und Verschleißschicht sowie das zu erwartende Verhalten der Beschichtung gegenüber einer Abriebbeanspruchung verfolgt. Die Kalibrierung der Regressionsmodelle für die NIR-Messung wird mit der multivariaten Datenanalyse über das Verfahren der Partial Least Squares Regression (*PLS*-Regression) unter Anwendung verschiedener Datenvorbehandlungsmethoden durchgeführt. Bei dem Online-Einsatz der entwickelten Regressionsmodelle konnte gezeigt werden, dass die Prozessinformationen hinreichend gut mit der NIR-Spektroskopie in Echtzeit beschrieben werden können.

SUMMARY

This thesis describes the development of a real-time monitoring by NIR spectroscopy of a coating process in the industrial production of laminate flooring. In an in-line measurement of the production parameters the applied amount of base coating and abrasion layer as well as the expected abrasion resistance of the coating are determined. The calibration of the regression models for NIR measurement is performed with multivariate data analysis using the method of the Partial Least Squares Regression (*PLS* regression) and different data pretreatment methods. In the online application of the developed regression models it has been shown that the process information is described sufficiently well with the NIR spectroscopy in real time.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|---|-----|
| Abbildungsverzeichnis | I |
| Tabellenverzeichnis | III |
| Abkürzungsverzeichnis | IV |
| Symbolverzeichnis | V |
| 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG | 1 |
| 2. ZIELSTELLUNG | 4 |
| 3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN | 5 |
| 3.1 Melamin-Formaldehyd-Harz | 5 |
| a) Melamin | 5 |
| b) Herstellung von Melamin | 6 |
| c) Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz | 7 |
| d) Eigenschaften der MF-Harze | 9 |
| e) Anwendung der MF-Harze | 10 |
| 3.2 Holzwerkstoffe | 11 |
| a) Hochverdichtete Holzfaserplatten (HDF-Platten) | 11 |
| b) Beschichtung der Holzwerkstoffe mit MF-Harz | 12 |
| 3.3 Nahinfrarot (NIR) Spektroskopie | 18 |
| a) Einleitung | 18 |
| b) Theoretische Grundlagen der NIR-Spektroskopie | 21 |
| 3.4 Multivariate Datenanalyse | 27 |
| a) Hauptkomponentenanalyse | 28 |
| b) Partial Least Square (PLS) - Regression | 29 |
| c) Datenvorbehandlung bei Spektren | 33 |
| 4. MATERIAL UND METHODEN | 35 |
| 4.1 NIR-Messsystem | 35 |
| 4.2 Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage | 36 |
| a) Aufnahme der NIR-Spektren für das Kalibrationsmodell (Grundierung) | 36 |
| b) In-Line Messung der Weißauftragsmenge im Prozess | 37 |
| 4.3 Bestimmung der gesamten Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie | 39 |
| a) Erstellen eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Harzauftragsmenge | 39 |
| b) In-Line Messung der Auftragsmenge des Harzes an der Flüssiglinie | 40 |
| 4.4 Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie | 41 |
| a) Untersuchung der Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung | 42 |
| b) Erstellen eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie. | 42 |

| | | |
|-----|---|------|
| c) | In-Line Messung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie im Prozess | 43 |
| 5. | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 45 |
| 5.1 | NIR-Spektren einzelner Schichten | 45 |
| 5.2 | Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage | 48 |
| a) | Erstellen eines Kalibrationsmodells für die Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage | 48 |
| b) | Diskussion: Modellentwicklung für die Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage | 60 |
| c) | In-Line Messung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage | 61 |
| d) | Diskussion: In-Line Messung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage | 63 |
| 5.3 | Bestimmung der gesamten Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie | 63 |
| a) | Entwicklung eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Harzauftragsmenge | 64 |
| b) | Diskussion: Modellentwicklung für die Bestimmung der Harzauftragsmenge | 77 |
| c) | In-Line-Messung der Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie | 79 |
| d) | Diskussion: In-Line Messung der Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie | 82 |
| 5.4 | Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie | 84 |
| a) | Untersuchung der Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung | 84 |
| b) | Erstellen eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie. | 85 |
| c) | Diskussion: Modellentwicklung zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie. | 92 |
| d) | In-Line Vorhersage der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie im Prozess | 93 |
| e) | Diskussion: In-Line Vorhersage der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie im Prozess | 96 |
| 6. | ZUSAMMENFASSUNG | 99 |
| 7. | LITERATURVERZEICHNIS | 101 |
| 8. | ANHANG | Vcix |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | |
|---|----|
| Abbildung 3.1: Melamin..... | 5 |
| Abbildung 3.2: erster Reaktionsschritt bei der Melaminherstellung..... | 6 |
| Abbildung 3.3: zweiter Reaktionsschritt bei der Melaminherstellung | 6 |
| Abbildung 3.4: Umsetzung von Formaldehyd mit Melamin..... | 7 |
| Abbildung 3.5: Ausbildung einer Etherbrücke..... | 8 |
| Abbildung 3.6: Ausbildung einer Methylenbrücke | 8 |
| Abbildung 3.7: Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur des MF-Harzes..... | 9 |
| Abbildung 3.8: Laminatfußbodenaufbau [Anonymous-1] | 13 |
| Abbildung 3.9: schematische Darstellung der Druckanlage | 15 |
| Abbildung 3.10: schematische Darstellung der Flüssiglinie mit KT-Presse..... | 16 |
| Abbildung 3.11: schematische Darstellung des Experiments von W. Herschel. [Hollandt 2009]..... | 19 |
| Abbildung 3.12: Ausschnitt aus dem elektromagnetischen Spektrum unter Angabe der Wellenlänge [Anonymous-2] | 22 |
| Abbildung 3.13: Energiediagramm eines anharmonischen Oszillators [überarbeitet nach Skrabal 2009]..... | 24 |
| Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Aufnahme von NIR-Spektren [Wilhelm 2016, überarbeitet] .. | 25 |
| Abbildung 3.16: Messung in diffuser Reflexion [Anonymous-3] | 26 |
| Abbildung 3.17: Matrixschreibweise der Hauptkomponentenanalyse [überarbeitet nach Kessler 2014]..... | 28 |
| Abbildung 4.1: DA 7400 NIR-Messsystem..... | 35 |
| Abbildung 4.2: Kalibrierung der in-Line Messung, Grundierung..... | 37 |
| Abbildung 4.3: In-Line-Auftragsmengenmessung der Grundierung an der Druckanlage | 38 |
| Abbildung 4.4: In-Line-Auftragsmengenmessung der Grundierung an der Druckanlage | 38 |
| Abbildung 4.5: Vermessen der Referenzproben an der Flüssiglinie für In-Line-Messung des Harzauftrages .. | 39 |
| Abbildung 4.6: In-Line Messung mit dem DA 7400 NIR-Messsystem an der Flüssiglinie..... | 40 |
| Abbildung 4.7: in-Line Messung mit dem DA 7400 NIR-Messsystem an der Flüssiglinie | 41 |
| Abbildung 4.8: Prüfvorrichtung ABRASER 5151, Taber® Industries | 41 |
| Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Probennahme für Prüfung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung | 43 |
| Abbildung 5.1: NIR-Spektren einzelner Aufträge auf der HDF-Platte | 45 |
| Abbildung 5.2: Zweite Ableitung der NIR-Spektren einzelner Aufträge auf einer HDF-Platte | 46 |
| Abbildung 5.3: NIR-Spektren und 2. Ableitung der flüssigen Aufträge | 47 |
| Abbildung 5.4: NIR-Spektren einer Kalibrierreihe (2. Durchgang, 8. Reihe)..... | 49 |
| Abbildung 5.5: Originalspektren der Referenzproben (Grundierung) | 50 |
| Abbildung 5.6: EMSC korrigierten NIR-Spektren der Referenzproben (Grundierung)..... | 50 |
| Abbildung 5.7: NIR-Spektren der Referenzproben (Grundierung) nach der 1. Ableitung mit SNV..... | 51 |
| Abbildung 5.8: NIR-Spektren der Referenzproben (Grundierung) nach der 2. Ableitung..... | 51 |
| Abbildung 5.9: Das Score-Diagramm der PLS-Modelle 2G..... | 53 |
| Abbildung 5.10: Das Score-Diagramm der PLS-Modelle 2G (oben.) und 3G (unten.) | 53 |
| Abbildung 5.11: Regressionskoeffizienten der PLS-Modelle 2G mit jeweils 3 Hauptkomponenten..... | 54 |
| Abbildung 5.12: Regressionskoeffizienten der PLS-Modelle 3G mit jeweils 3 Hauptkomponenten..... | 55 |
| Abbildung 5.13: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modell 2G mit 3 Hauptkomponenten..... | 56 |
| Abbildung 5.14: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modell 3G mit 3 Hauptkomponenten..... | 56 |
| Abbildung 5.15: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 2G-1..... | 58 |
| Abbildung 5.16: Regressionsdiagramm des PLS-Modell 3G-1 | 58 |
| Abbildung 5.17: tatsächliche und berechnete Auftragsmenge der Referenzproben bei unterschiedlichen Temperaturen | 59 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 5.18: Zeitlicher Verlauf der Auftragsmenge, PLS-Modell 2G-1 und 3G-1 (In-Line Messung am 08.04.2016) | 61 |
| Abbildung 5.19: Zeitlicher Verlauf der Auftragsmenge, PLS-Modell 2G-1(Bias 1,73) (In-Line Messung am 22.04.2016) | 62 |
| Abbildung 5.20: NIR-Spektren verwendeter Dekore ohne Overlay-Schicht | 64 |
| Abbildung 5.21: NIR-Spektren der Referenzproben | 65 |
| Abbildung 5.22: NIR-Spektren der Referenzproben (Overlay) nach der EMSC..... | 65 |
| Abbildung 5.23: NIR-Spektren der Referenzproben (Overlay) nach der 1. Ableitung mit SNV..... | 66 |
| Abbildung 5.24: NIR-Spektren der Referenzproben (Overlay) nach der 2. Ableitung | 67 |
| Abbildung 5.25: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 2H; Gruppierung nach Auftragsmenge | 69 |
| Abbildung 5.26: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 2H: Gruppierung nach Dekor | 69 |
| Abbildung 5.27: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modells 2H mit 5 Hauptkomponenten | 70 |
| Abbildung 5.28: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 2H-2..... | 73 |
| Abbildung 5.29: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 2H-2-Gr-1..... | 74 |
| Abbildung 5.30: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 2H-2-Gr-2..... | 74 |
| Abbildung 5.31: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 5H-D1404 | 75 |
| Abbildung 5.32: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 5H-D1404 | 76 |
| Abbildung 5.33: Tatsächliche und berechnete Auftragsmenge der Referenzproben bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen..... | 77 |
| Abbildung 5.34: Die berechnete Auftragsmenge der Proben der Dekor-Gruppe 1 über die Zeit kodiert als fortlaufende Nummer..... | 80 |
| Abbildung 5.35: Die berechnete Auftragsmenge der Proben der Dekor-Gruppe 2 über die Zeit kodiert als fortlaufende Nummer..... | 80 |
| Abbildung 5.36: Zeitlicher Verlauf der Auftragsmenge, PLS-Modell 2H-2 Gr-1 (In-Line Messung am 31.07.2015, D3530) | 82 |
| Abbildung 5.37: Räumliche Verteilung der Abriebfestigkeit auf einer HDF-Platte (produziert am 06.05.2015) | 84 |
| Abbildung 5.38: NIR-Spektren der Referenzproben (Verhalten gegenüber der Abriebbeanspruchung)..... | 86 |
| Abbildung 5.39: NIR-Spektren der Proben des Dekores 742 mit unterschiedlichen Werten bei der Bestimmung des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung [produziert am 08.09.2015]..... | 87 |
| Abbildung 5.40: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 3_A (nach Dekor-Nummer gruppiert.) | 89 |
| Abbildung 5.41: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modells 3_AI mit 9 Hauptkomponenten | 90 |
| Abbildung 5.42: Regressionsdiagramm des Modells 3_AI-1 berechnet mit 9 Hauptkomponenten | 91 |
| Abbildung 5.43: Zeitlicher Verlauf der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung und Referenzwerte, PLS-Modell 3_AI-1 (In-Line Messung am 06.10.2015, D3126) | 94 |
| Abbildung 5.44: Zeitlicher Verlauf der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung bei der Variation des Dosierspaltes der ersten Auftragswalze kodiert über die Zeit als fortlaufende Nummer, PLS-Modell 3_AI-1, (In-Line Messung am 01.04.2015, D1404)..... | 95 |
| Abbildung 5.45: zeitlicher Verlauf der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung beim Ändern der Messposition des NIR-Detektors, PLS-Modell 3_AI-1 (In-Line Messung am 09.10.2015, D3128) | 96 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | |
|---|-----------|
| <i>Tabelle 3.1: Physikalisch-technische Eigenschaften der 6-8 mm dicken HDF-Platten nach DIN EN 622-5</i> | <i>11</i> |
| <i>Tabelle 3.2: Aufbau der Schichten bei der Flüssigbeschichtung.....</i> | <i>16</i> |
| <i>Tabelle 3.3: Feststoffanteile in den einzelnen Overlay-Auftragswerken an der Flüssiglinie</i> | <i>18</i> |
| <i>Tabelle 3.4: Einteilung des IR-Spektralbereiches.....</i> | <i>22</i> |
| <i>Tabelle 3.5: Relative Verteilung der Absorptionsintensitäten eine Grundschiwingung und deren 1.-3. Oberschiwingung</i> | <i>25</i> |
| <i>Tabelle 4.1: Spektrometer und Messoptik [Perten Instruments]</i> | <i>36</i> |
| <i>Tabelle 5.1: Zuordnung der Absorptionsbanden eine mit MF-Harz beschichteten HDF-Platte.....</i> | <i>48</i> |
| <i>Tabelle 5.2:erste PLS-Modelle für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)</i> | <i>52</i> |
| <i>Tabelle 5.3: Parameter der optimierten PLS-Modelle für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung).....</i> | <i>57</i> |
| <i>Tabelle 5.4: Bei der Kalibrierung vermessene Dekore.....</i> | <i>64</i> |
| <i>Tabelle 5.5: erste PLS-Modelle für die Messung der Auftragsmenge des Harzes (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)</i> | <i>68</i> |
| <i>Tabelle 5.6: Charakteristische Werte der PLS-Modelle für die Berechnung der Auftragsmenge (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung) ..</i> | <i>71</i> |
| <i>Tabelle 5.7: Aufteilung der Dekore in Gruppen.....</i> | <i>72</i> |
| <i>Tabelle 5.8: Charakteristische Werte der PLS-Modelle (Dekor-Gruppen 1 und 2) für die Berechnung der Auftragsmenge (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)</i> | <i>73</i> |
| <i>Tabelle 5.9: Parameter des PLS-Modells (Dekor 1404) für die Berechnung des Harzauftrages (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung) ..</i> | <i>75</i> |
| <i>Tabelle 5.10: Erste PLS-Modelle für die In-Line-Messung der Abriebfestigkeit. (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)</i> | <i>88</i> |
| <i>Tabelle 5.11: PLS-Modelle für die In-Line-Messung der Abriebfestigkeit, (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R² Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)</i> | <i>91</i> |
| <i>Tabelle 5.12: Zeit- und Kostenaufwand für die Prüfung der Verschleißfestigkeit nach DIN EN 15468:2013 ...</i> | <i>97</i> |

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

| Abkürzung | Bedeutung |
|-----------|--|
| <hr/> | |
| AW | Auftragswerk |
| EMSC | Extended Multiplicative Signal Correction |
| Gl. | Gleichung |
| HDF | Hochdichte Faserplatte |
| IR | Infrarot |
| KT-Press | Kurztakt-Press |
| MF-Harz | Melamin-Formaldehyd-Harz |
| NIR | Nahes Infrarot |
| PLS | Partial Least Squares (Regression) |
| RMSEC | Root Mean Square Error of Calibration |
| RMSECV | Root Mean Square Error of Cross Validation |
| SNV | Single Normal Variate |
| z. B. | Zum Beispiel |

SYMBOLVERZEICHNIS

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|-----------|------------------------|---------|
| % | Prozent | % |
| m^3 | Kubikmeter | m^3 |
| \bar{x} | Mittelwert | |
| = | gleich | |
| \leq | kleiner gleich | |
| ° | Grad | ° |
| μm | Mikrometer | μm |
| Gew.-% | Gewichtsprozent | Gew.-% |
| h | Stunde | h |
| A | Fläche | m^2 |
| cm | Zentimeter | cm |
| g | Gramm | g |
| g/m^2 | Gramm pro Quadratmeter | g/m^2 |
| kg | Kilogramm | kg |
| m | Meter | m |
| m/min | Meter pro Minute | m/min |
| m^2 | Quadratmeter | m^2 |
| min | Minute | min |
| mm | Millimeter | mm |
| s | Sekunde | s |

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der Holzwerkstoffindustrie wird ein Großteil der erzeugten Holzwerkstoffplatten einer Weiterveredelung zugeführt. Diese besteht im Wesentlichen darin, dekorative harzimprägnierte Papiere auf die Oberfläche der Holzwerkstoffplatte aufzupressen oder Schichtstoffe, die zunächst aus mehreren harzimprägnierten Papieren zu einem Laminat verpresst werden, aufzukleben. Als Trägerplatte werden meistens hochdichte Faserplatten (HDF-Platten) verwendet. Das Harz, das für diese dekorativen Oberflächen eingesetzt wird, ist üblicherweise ein Melamin-Formaldehyd Harz (MF-Harz). Die veredelten Holzwerkstoffplatten werden beispielsweise zu Laminatfußbodenbelägen weiterverarbeitet.

Die Herstellung des Laminatfußbodens bei der Firma SWISS KRONO TEX in Heiligen-Grabe erfolgt seit 2007 durch ein patentiertes und einmaliges Beschichtungsverfahren, nämlich die flüssige Direktbeschichtung der hochdichten Faserplatten mit Melamin-Formaldehyd-Harz. [WO 2010112125] Im Vergleich zu den weitverbreiteten Verfahren der Laminatfußbodenherstellung, bei denen imprägnierte Dekor- und Overlaypapiere zum Einsatz kommen, wird bei der Direktbeschichtung auf den Einsatz von Papier komplett verzichtet. Das bringt neben der deutlichen Verkürzung der Produktionszeit auch eine erhebliche Kostenreduzierung für den Herstellungsprozess mit sich.

Bei der Direktbeschichtung erfolgt die Auftragung des flüssigen Materials auf die 2,80 m x 2,07 m HDF-Platte durch Walzen in mehreren Schichten. Dabei wird zunächst eine Grundierung mit MF-Harz erzeugt. Danach wird eine zweite Grundierung mit einer Dekorfarbe aufgetragen, die als Basis für den Dekortiefdruck dient. Anschließend wird durch mehrmaliges Auftragen des MF-Harzes, das nun verschleißhemmende Feststoffe beinhaltet, eine abriebfeste Schutzschicht erzeugt.

Die aufgetragene und vorgetrocknete Beschichtung wird in einer Kurztaktpresse (KT- Presse) bei einer Presstemperatur von 195-205 °C und einer Presszeit von 8 bis 9 Sekunden unter einem spezifischem Druck von 40 kg/cm² (40 bar) zur Aushärtung gebracht.

Da es sich bei der flüssigen Direktbeschichtung um einen relativ neuen industriellen Prozess handelt, ist das Verfahren noch nicht vollständig erforscht und verstanden. Das macht eine sichere Produktion mit konstant hoher Produktqualität sehr anspruchsvoll und schwierig.

Bei der Produktion des Laminatfußbodens mit Flüssigaufbau stellt die Bestimmung und Aufrechterhaltung der erforderlichen Auftragsmenge der einzelnen Schichten eine große Herausforderung für die Prozesskontrolle dar. Während der Produktion kann es durch die Schwankung von Produktionsparametern zu unerwünschten Veränderungen im Auftrag kommen. Die Schwankungen der Temperatur und Viskosität des Auftragsmediums durch die permanente Abnahme und Nachdosierung in den Auftragsbehältern, sowie der Verschleiß der Auftragswalzen können zu einer ungleichmäßigen Auftragsmenge führen. Zudem muss die Überdosierung einzelner Schichten aus technologischen und wirtschaftlichen

Gründen vermieden werden, da es sonst zu Haftungsproblemen zwischen den Schichten des Flüssigaufbaus sowie zur Riss- und Bläschenbildung in der Beschichtung kommen kann. Bei einer Unterdosierung und ungleichmäßigem Auftrag werden die Qualitätskriterien nicht erfüllt. Dies gilt insbesondere für die Overlay-Schicht in Bezug auf das Verhalten der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchungen.

Die Auftragsmenge der Grundierung soll für gleichbleibende Qualität des darauffolgenden Farbdruckes möglichst konstant sein, da es sonst zu unterschiedlichen Helligkeiten der grundierten Oberfläche und somit auch zu unterschiedlichen Farbtönen des Dekores innerhalb einer Produktionscharge kommen kann.

Die Bestimmung der Auftragsmengen der einzelnen Schichten erfolgt während der Produktion durch das Auswiegen. Dabei wird eine auf definierte Maße zugeschnittene HDF-Platte (meistens 50 cm x 50 cm), die als Wiegeplatte bezeichnet wird, mit dem Beschichtungsmaterial an der Produktionsanlage beschichtet. Die Auftragsmenge wird anschließend durch Bestimmung der Wiegedifferenz der Wiegeplatte ermittelt. Das Auswiegen ist aber zeitlich sehr aufwändig und liefert auch nur Einzelwerte.

Bei der Bestimmung der Auftragsmenge der Overlay-Schicht ist dies besonders nachteilig, weil das Auswiegen aus sicherheitstechnischen Gründen nicht im Betriebszustand der Anlage durchgeführt werden kann und daher nicht sicher die Verhältnisse in der realen Produktion abgebildet werden.

Ein entscheidendes Kriterium der Qualitätssicherung bei der flüssigen Direktbeschichtung ist die Ermittlung des Verhaltens der Overlay-Schicht gegenüber Abriebbeanspruchung.

Die Bestimmung der Beständigkeit der ausgehärteten Overlay-Schicht gegenüber Abriebbeanspruchung wird nach *DIN EN 15468* durchgeführt. Bei der Prüfung wird die Widerstandsfähigkeit der Schutzschicht gegen Durchscheuern mit normierten Schleifpapier analysiert. Das Prüfverfahren ist allerdings zeitlich sehr aufwendig, da die Prüfung der Proben aus der Produktion einschließlich der Probenahme mindestens eineinhalb Stunden dauert. Dies führt dazu, dass mehrere hundert HDF-Platten produziert werden bevor ein Prüfergebnis vorliegt. Die praktische Durchführung der Prüfung im Rahmen der Qualitätssicherung wird detailliert später im Kapitel 4.4. a beschrieben.

Somit besteht ein Bedarf an einem Messverfahren zur schnellen und routinemäßigen Überwachung der Qualität der hergestellten Produkte während der laufenden Produktion, um ein schnelles und steuerndes Eingreifen in den Produktionsprozess zu ermöglichen.

Eine geeignete und effiziente Möglichkeit, die Auftragsmengen der Grundierung und Overlay-Schicht, sowie die Abriebfestigkeit der Beschichtung mit einer instrumentellen Methode in Echtzeit zu messen, bietet eine Messtechnologie auf Basis der Nah-Infrarot (NIR) – Spektroskopie. In den letzten 15 Jahren gewann die NIR-Spektroskopie in Verbindung mit chemometrischen Auswerteverfahren stark an Bedeutung für die Prozesskontrolle in vielen industriellen Fertigungsprozessen. Ein umfassender Überblick über die Einsatzmöglichkeiten der

NIR-Spektroskopie in verschiedenen industriellen Prozessen wird später im Kapitel 3.3. a gegeben.

Mit der NIR-Spektroskopie können die Produktionsparameter zerstörungs- und berührungsfrei im laufenden Prozess zu erfasst werden. Dabei wird die Produktion im Gegensatz zur herkömmlichen stichprobenartigen Prozesskontrolle bei der Herstellung von Laminatfußböden nicht gestört. Zudem ermöglichen die NIR-Messsysteme eine Bestimmung mehrerer Prozessparameter an einer Messposition durch die Korrelation verschiedener messbarer Eigenschaften des Produktes mit den aufgenommenen Spektren. Das Erstellen des Zusammenhanges zwischen den Spektren und den laboranalytischen Werten erfolgt mit der Multivariaten Datenanalyse über das Verfahren der Partial Least Squares Regression (*PLS-Regression*).

In der prozessanalytischen Literatur wird ein Einsatz der Online-NIR-Messung bei dem Herstellungsprozess des Laminatfußbodens mit Papieraufbau bisher nur einmalig von Kandelbauer et. al. im Jahr 2010 beschrieben. [Kandelbauer 2010] Im Fokus der Untersuchungen stand jedoch die Herstellung imprägnierter Papiere als Vorstufe für die Weiterverarbeitung als Overlay-Schicht bei der Herstellung von Laminaten. Im Prozess der Papierimprägnierung wurde gezeigt, dass mit Hilfe der NIR-Spektroskopie der Wassergehalt im mit Harz imprägnierten Papier und die Zusammensetzung der verschiedenen eingesetzten Harztypen in der Imprägniermischung mit guter Genauigkeit und hoher Präzision online im laufenden Prozess überwacht werden können.

In vorliegender Dissertation wird der Einsatz der NIR-Spektroskopie für einen industriellen Beschichtungsprozess im Bereich der Holzverarbeitenden Industrie am Beispiel der flüssigen Direktbeschichtung von Holzwerkstoffen bei der Herstellung von Laminatfußböden vorgestellt. Neben dem Schwerpunkt der Arbeit, der in der Entwicklung einer Echtzeitüberwachung der ausgewählten Produktionsparameter im laufenden Prozess mittels der NIR-Spektroskopie liegt, wird weiterhin versucht zu zeigen, dass die NIR-Technologie ein hohes Einsatzpotenzial bei der Beschichtung von Werkstoffen auch in vielen anderen Bereichen der industriellen Massenfertigung aufweist.

2. ZIELSTELLUNG

Das grundlegende Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Entwicklung einer Echtzeitüberwachung eines industriellen Beschichtungsprozesses, im speziellen der flüssigen Direktbeschichtung von Holzwerkstoffen, auf Basis der NIR-Spektroskopie.

Zunächst soll eine In-Line-Messung der Auftragsmenge ausgewählter Schichten wie der Grundierung und der Verschleißschicht entwickelt werden. Des Weiteren soll die Entwicklung einer Qualitätskontrolle zum Verhalten der Verschleißschicht gegenüber der Abriebfestigkeit In-Line im Prozess erfolgen.

Da es sich bei der Direktbeschichtung um einen komplexen Prozess handelt, ist es sehr schwierig diesen Prozess im Labormaßstab nachzustellen. Daher werden alle Versuche unter Produktionsbedingungen direkt an den Beschichtungsanlagen durchgeführt.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden wichtigen Begriffe und Themen vorgestellt, die für das weitere Verständnis der experimentellen Resultate und deren Interpretation beitragen beziehungsweise notwendig sind.

3.1 Melamin-Formaldehyd-Harz

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Beschichtungen von Holzwerkstoffen auf Basis von Melamin-Formaldehyd-Harz (MF-Harz). Daher soll zunächst ein Überblick über das Melamin und das MF-Harz, sowie über seine Eigenschaften und Anwendungen gegeben werden.

a) Melamin

Im Jahr 1834 isolierte der deutsche Chemiker Justus von Liebig aus einer Kaliumrhodanid-Ammoniumchlorid-Schmelze eine neue Verbindung, die er Melamin nannte. Erst hundert Jahre später gewann das Melamin größere technische Bedeutung, als die Industrie erkannte, dass sich aus Melamin und Formaldehyd härtbare Harze herstellen lassen.

Bei Melamin handelt es sich um eine stickstoffhaltige heterocyclische aromatische Verbindung mit der Summenformel $C_3H_6N_6$. Die chemische Struktur ist in der Abbildung 3.1 dargestellt und wurde von A. W. v. Hoffmann etwa 50 Jahre nach Entdeckung der Verbindung vorgeschlagen. [Elsner 2012]

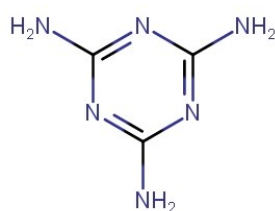


Abbildung 3.1: Melamin

Unter der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Namenskonventionen trägt das Melamin den Namen 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin.

Melamin ist eine farb- und geruchlose mikrokristalline Substanz, die schwer wasserlöslich ist. Die Löslichkeit im Wasser beträgt $3,2 \text{ g L}^{-1}$ bei 22°C . Beim Erhitzen über 350°C zerfällt sich Melamin. [Römpp 2015]

b) Herstellung von Melamin

Die technische Herstellung von Melamin erfolgt heute aus produktions- und kostentechnischen Gründen überwiegend durch Trimerisierung von Harnstoff. In der Patentliteratur wird die Melaminherstellung ausführlich beschrieben [WO 2006119814, WO 2004016599, US 3386999]. Dabei wird zwischen nicht katalytischem Hochdruck (> 8 MPa) und katalytischem Tiefdruckverfahren (circa 1 MPa) unterschieden. Die meisten industriell angewandten Ausführungsarten der Herstellung sind Betriebsgeheimnis der Melaminhersteller und nicht öffentlich zugänglich.

Nachfolgend wird die technische Synthese von Melamin aus Harnstoff nach einem Tiefdruckverfahren, das von Alfred Schmidt im Jahr 1966 entwickelt wurde, kurz dargestellt. Die Herstellung des Melamins wird in zwei Synthesestufen unterteilt. Im ersten Schritt wird der Harnstoff rasch auf Temperaturen von 300 °C bis 420 °C erhitzt. Beim Erhitzen pyrolysiert Harnstoff ausschließlich in ein gasförmiges Gemisch aus Ammoniak und Isocyanursäure (Abbildung 3.2).

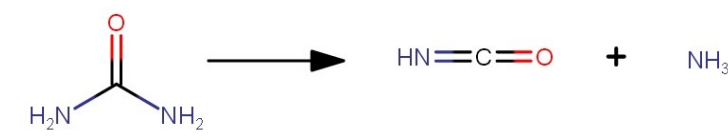


Abbildung 3.2: erster Reaktionsschritt bei der Melaminherstellung

Im nächsten Schritt wird das gebildete Gasgemisch über einen Katalysator (anorganische Phosphate, wie FePO_4 , AlPO_4 , BPO_4) geleitet, an dem aus Isocyanursäure unter Abspaltung von Kohlendioxid gasförmiges Melamin gebildet wird, welches dann durch Abschrecken in ein feinkörniges Produkt überführt wird. (Abbildung 3.3)

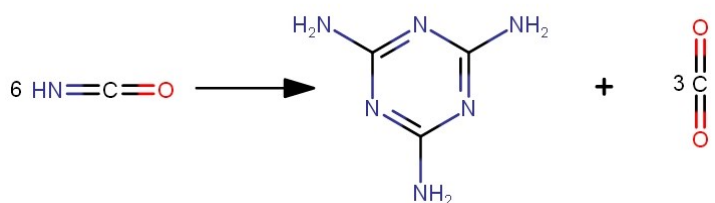


Abbildung 3.3: zweiter Reaktionsschritt bei der Melaminherstellung

Bei diesem Verfahren werden Ausbeuten von bis zu 99 % erreicht. Das bei dieser Synthese in großen Mengen anfallende Nebenprodukt, ein Gasgemisch aus Ammoniak und Kohlenstoffdioxid, wird meistens zu Harnstoff weiterverarbeitet. [Schmidt 1966]

Die weltweite Produktion an Melamin betrug 1990 bereits 550.000 Tonnen, 2001 700.000 Tonnen und 2007 wurde die 1.000.000 Tonnen-Grenze überschritten. [Stoye 1996, Römpf 2015] Im Jahr 2013 wurden weltweit 1.600.000 Tonnen produziert. Laut der Prognose von *Merchant Research and Consulting*, Ltd aus Großbritannien wird die weltweite Melaminproduktion im Jahr 2019 voraussichtlich 2.100.000 Tonnen übersteigen. [MCGroup 2014]

Fast die gesamte Melaminproduktion wird zur Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harzen verwendet. [Stoye 1996]

c) Herstellung von Melamin-Formaldehyd-Harz

Die Herstellung von MF-Harzen erfolgt durch Umsetzung des Melamins mit Formaldehyd und wird umfassend in der Patentliteratur beschrieben (*EP 0711792*, *EP 0012249*, *WO 2013081552*, *DE 10318481*, *US 2009163694*). Die meisten Rezepturen bzw. Herstellungsvorschriften sind im Eigentum der Harzhersteller und nicht allgemein zugänglich.

Üblicherweise wird die Harzherstellung durch Erwärmen der wässrigen Suspension aus Melaminpulver und Formaldehyd im leicht basischen Milieu bei ca. 90 °C und Normaldruck durchgeführt. Die Umsetzung wird durch folgende Reaktionsbedingungen bestimmt. [Stoye 1996]

- das Molverhältnis von Formaldehyd zu Melamin,
- die Konzentration der Edukte,
- den pH-Wert,
- die Temperatur,
- die Reaktionsdauer.

Nach dem Erreichen eines bestimmten Vernetzungsgrades wird die Reaktion durch Abkühlen der Reaktionslösung unter 30 °C gestoppt.

Im Allgemeinen lässt sich die Harzherstellung in zwei Reaktionsschritte unterteilen. Im ersten Schritt erfolgt die Methylierung des Melamins. Im zweiten Schritt erfolgt die Polykondensation der Monomere. Die einzelnen Reaktionsschritte wurden detailliert von Köhler im Jahre 1943 beschrieben. [Köhler 1943]

Bei dem Methylierungsschritt wird das Carbonyl-C-Atom des Aldehyds an die Amino-Gruppe am Triazinring unter Ausbildung von Hydroxymethylgruppen (Methylolgruppen) addiert. Insgesamt lassen sich bis zu 6 Aldehydmoleküle an das Melamin anlagern (Abbildung 3.4).

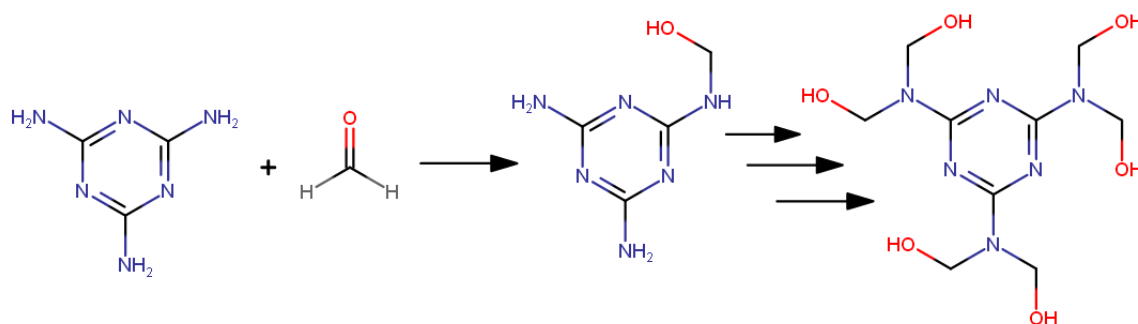


Abbildung 3.4: Umsetzung von Formaldehyd mit Melamin

Ab einem Molverhältnis von 6:1 Formaldehyd zu Melamin lässt sich das Hexakis(hydroxymethyl)melamin herstellen. Bei kleineren Molverhältnissen liegen alle 6 Hydroxymethylierungsstufen gleichzeitig nebeneinander in einem Gleichgewicht vor. [Becker 1968, Stoye 1996, Köhler 1943]

Aus den monomeren hydroxymethylierten Melaminen bilden sich durch intermolekulare Kondensation hochmolekulare Verbindungen, sogenannte Vorkondensate.

Die Neigung zur intermolekularen Kondensation lässt sich durch erhöhte Reaktivität der Methylolgruppen des Melamins erklären. Der negative induktive Effekt der benachbarten Stickstoff- und Sauerstoffatome führt zur Erniedrigung der Elektronendichte am Kohlenstoff. Der Kohlenstoff weist dadurch eine erhöhte positive Partialladung auf und kann als eine Lewis-Säure fungieren. Bei den benachbarten Stickstoff- und Sauerstoffatomen wird die Elektronendichte erhöht, was ihren basischen Charakter verstärkt. [Mahler 1998, Wegler 1963]

Bei längerer Reaktionszeit oder erhöhter Temperatur ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) kondensieren verschiedene monomere Hydroxymethylmelamin-Moleküle nach zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen unter Ausbildung von Ether- oder Methylen-Brücken. [Johnes 1994]

D. Braun und V. Legradic führten im Jahr 1973 umfassende Strukturuntersuchungen der Melamin-Formaldehyd-Reaktionsprodukte durch. Dabei konnten sie die Anwesenheit der beiden oben genannten Verbindungsbrücken spektroskopisch zeigen. [Braun 1973]

Die Ether-Brücke entsteht bei der Kondensation zweier Hydroxymethylgruppen miteinander (Abbildung 3.5).

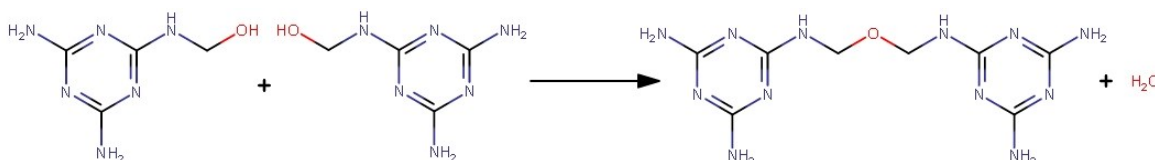


Abbildung 3.5: Ausbildung einer Etherbrücke

Die Methylen-Brücke entsteht bei der Kondensation einer Hydroxymethylolgruppe mit einer freien Aminogruppe (Abbildung 3.6). [Köhler 1943]

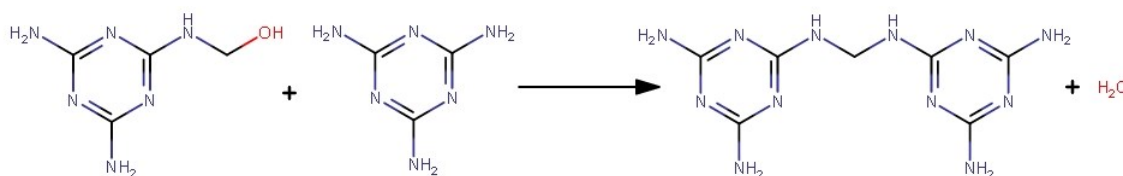


Abbildung 3.6: Ausbildung einer Methylenbrücke

Die Ether-Brücken sind metastabil und gehen sowohl bei höheren Temperaturen als auch nach längeren Zeiträumen unter Freisetzung von Formaldehyd in die thermodynamisch stabilere Methylen-Brücken über.

An der Kondensation sind verschiedene monomere Hydroxymethylmelamine beteiligt. Dabei bilden sich mehrere dreidimensional vernetzte Polykondensate, die auch untereinander eine Vielzahl an Ether- und Methylen-Brücken ausbilden können. Die wässrigen Lösungen solcher Polykondensate werden als Melamin-Formaldehyd-Harze bezeichnet. [Andreis 1995] Ein Ausschnitt aus der dreidimensionalen Struktur ist in der Abbildung 3.7 dargestellt.

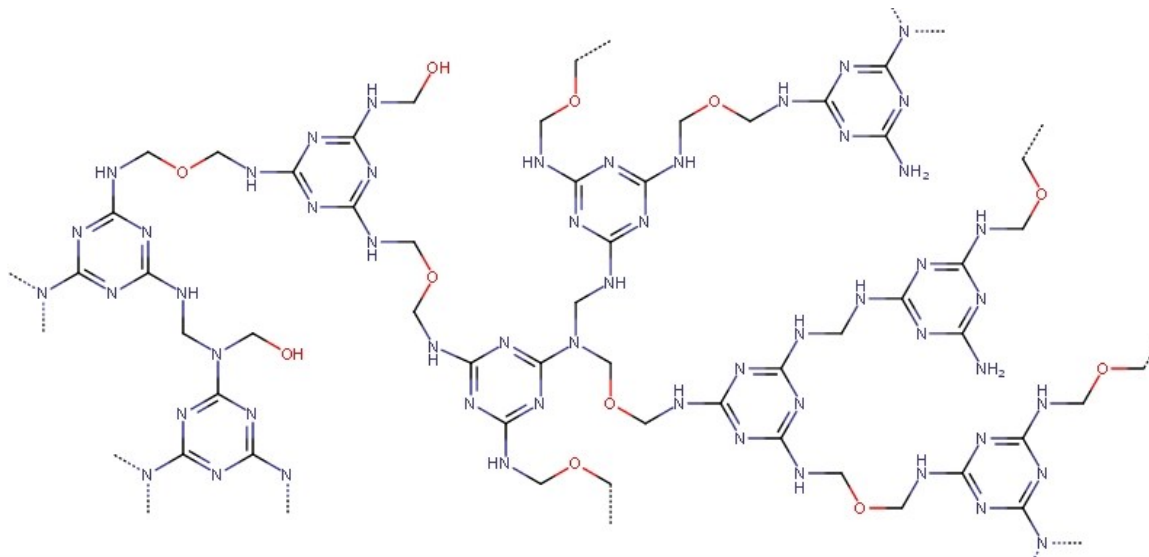


Abbildung 3.7: Ausschnitt aus der Netzwerkstruktur des MF-Harzes

d) Eigenschaften der MF-Harze

Die Aushärtung der Melamin-Formaldehyd-Harze erfolgt meist bei hohen Temperaturen und Pressdrücken mit Hilfe von sauren Härtern. [Dunky 2002]

Das ausgehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz bildet engmaschige, dreidimensionale amorphe Netzwerkstrukturen, die auch bis zur Zersetzungstemperatur vernetzt bleiben. Aufgrund dieser Eigenschaften wird das MF-Harz der Polymerklasse der Duroplaste zugeteilt. Duroplaste behalten auch bei höheren Temperaturen ihre Struktur und bleiben formstabil. Durch die genannten Eigenschaften unterscheiden sich die Duroplaste grundlegend von den zwei anderen großen Polymerklassen Elastomere und Thermoplaste. [Elsner 2012]

Das ausgehärtete MF-Harz ist wasserunlöslich, unschmelzbar und besitzt eine hohe mechanische Festigkeit und Härte. Erst ab Temperaturen oberhalb von 350 °C zersetzt sich das Harz. Die Dichte des MF-Harzes liegt bei 1,5 g/cm³.

Die ausgehärteten Harze besitzen eine hohe Kratzfestigkeit, einen hohen Oberflächenglanz, eine hohe Kriechstromfestigkeit und gute elektrische Isolationseigenschaften, sowie eine hohe Wärmebeständigkeit. Sie sind beständig gegen Lösemittel, Fette, Öle und schwache Säuren und Basen, nicht aber gegen starken Säuren und Basen. Eine weitere Eigenschaft die für die Anwendung von großer Bedeutung ist, besteht in der hohen optischen Transparenz und Farbneutralität der MF-Harze. [Ebeling 2007, Römpf 2015]

Auch aus toxikologischer Sicht sind die ausgehärteten MF-Harze unbedenklich. Lediglich bei der Nachhärtung, wenn die metastabilen Ether-Brücken in stabilere Methylen-Brücken übergehen, wird das stark toxische Formaldehyd freigesetzt. Um die Formaldehydemissionen zu vermeiden, erfolgt die Aushärtung des Harzes bei Temperaturen weit oberhalb von 100 °C. Dabei werden fast ausschließlich Methylenbrücken gebildet. Die umfassenden Untersuchungen zur Formaldehydabgabe bei der Harzaushärtung wurden bereits von Laro Plath im Jahr 1967 durchgeführt. [Plath 1967] Dabei wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Aushärtetemperatur die nachträgliche Formaldehydemission erheblich reduziert. Zu gleichen Ergebnissen kam auch Petersen im Jahr 1973 sowie Scheepers im Jahr 1995 in seinen Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter bei der Aushärtung auf die Formaldehydabgabe. [Petersen 1973, Scheepers 1995]

e) Anwendung der MF-Harze

Auf Grund der Vielzahl an positiven Eigenschaften haben die MF-Harze zahlreichen Anwendungen. Die Weltjahresproduktion lag im Jahr 1999 bei etwa 870.000 Tonnen. Der überwiegende Teil (70 %) der MF-Harze wird in der Holzverarbeitenden Industrie in Form von Leimen sowie Tränk- und Beschichtungsharzen verarbeitet. Die Leime werden zur Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzt. Mit MF-Harz imprägnierte Papiere werden für die Herstellung von dekorativen Oberflächen bei Schichtpressstoffplatten, Laminatfußböden, Möbeln usw. verwendet. [Dodiuk 2014]

Ein geruchs- und geschmacksfreier Harztyp (Typ 152.7) ist nach dem Lebensmittelgesetz für die Herstellung von Bedarfsgegenständen (zum Beispiel Koch- und Trinkgeschirr, Griffe für Kochgeschirr usw.) zugelassen. In der Elektroindustrie wird das MF-Harz wegen seiner hohen Kriechstromfestigkeit und guten Isolationseigenschaften zum Beispiel bei der Herstellung von Stromsteckdosen oder Gehäusen von Elektrogeräten verwendet. Des Weiteren finden Melaminharze eine Anwendung in der Bauindustrie als Betonverflüssiger.

Durch Zusatz verschiedener Füllstoffe werden die Eigenschaften des Harzes im Hinblick auf die Anwendung angepasst. Häufig verwendete Füllstoffe sind Cellulose, Papier, Holzmehl, Steinmehl. [Elsner 2012]

In der Patentliteratur werden zahlreiche Modifizierungsmöglichkeiten von MF-Harzen für spezielle Anwendungen beschreiben. So beschreibt das Patent EP2703074 Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus Melamin-Formaldehyd. Diese Schaumstoffe zeigen hohen Schallschutz und technische Wärmedämmung und finden Einsatz in verschiedenen Bereichen (zum Beispiel Flugzeugbau, Klimatechnik, Bekleidung usw.).

Um die Produkteigenschaften zu verbessern und die Harzlösungen zu stabilisieren, können die MF-Harze mit Polyalkoholen, Zuckern, Toluolsulfonamid, Lactamen, Nitrilen und Kunststoffen modifiziert werden. [Römpf 2015] So kann zum Beispiel durch den Zusatz von Polyamidfaser (Nylon-6) zum MF-Harz die Zugfestigkeit des Produktes erhöht und die

Sprödigkeit reduziert werden. [Jiang 2012] In Kombination mit Alkydharzen oder Acrylaten werden sie als Lacke für den industriellen Lackierbereich eingesetzt. [Bal 2011]

Dank der hohen mechanischen Härte werden MF-Harze in Form von Granulaten als Strahlmittel eingesetzt.

Es sind auch Anwendungen von Harzbeschichtungen mit hohen hygienischen Anforderungen bekannt. [Kandelbauer 2009]

3.2 Holzwerkstoffe

In diesem Kapitel werden die Holzwerkstoffe in Hinblick auf ihre Eigenschaften und Anwendung sowie deren Herstellung am Beispiel der hochverdichteten Holzfaserplatten dargestellt.

a) Hochverdichtete Holzfaserplatten (HDF-Platten)

Die hochverdichtete Holzfaserplatte (*High Density Fibreboard*) oder kurz HDF-Platte ist eine aus Holzfasern hergestellte Holzwerkstoffplatte.

Im Allgemeinen werden HDF-Platten in einem Trockenverfahren mit einem Feuchtegehalt von weniger als 20 % im Stadium der Plattenformung unter Zusatz eines synthetischen Bindemittels und Anwendung von Druck und Hitze hergestellt. [EN 316]

Bei der HDF-Plattenherstellung werden Holzreste oder Rundholz zuerst entrindet und zu Hackschnitzeln zerkleinert. Es werden circa. 70 % Nadelholz und 30 % Laubholz eingesetzt. Die Hackschnitzel werden anschließend in einem Refiner zu feinen und homogenen Fasern zerfasert und mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz beleimt. Nach der Beleimung werden die Holzfasern getrocknet. Anschließend wird der Faserkuchen in der kontinuierlichen Presse bei hohen Temperaturen und Drücken zu einem Plattenstrang verdichtet. Für die weitere Verarbeitung wird der Plattenstrang zu kleineren Formaten (zum Beispiel 2,07 m × 2,80 m) zugeschnitten. [Dunky 2002]

Die physikalisch-technischen Eigenschaften der 6-8 mm dicken HDF-Platten sind in der DIN EN 622-5 beschrieben. (Tabelle 3.1)

Tabelle 3.1: Physikalisch-technische Eigenschaften der 6-8 mm dicken HDF-Platten nach DIN EN 622-5

| Dichte [kg/m ³] | Biegefestigkeit [min. N/mm ²] | Querkzugfestigkeit [min. N/mm ²] | Sandgehalt [Gew.-% max.] | Dimensionsstabilität % |
|--------------------------------|--|---|-----------------------------|---------------------------|
| 870-930 | 50 | 1,1 | 0,05 | +/- 0,15 |

Durch die Zugabe verschiedener Zusätze können der Platte zusätzliche Eigenschaften wie zum Beispiel Schwerentflammbarkeit, Feuchtebeständigkeit verliehen werden.

Im Jahr 2010 lag die Produktionsmenge der MDF/HDF-Platten in Deutschland an 8 Standorten bei 4,4 Millionen m³. [Mantau 2012]

Ihre Hauptanwendung finden die HDF-Platten bei der Laminatfußbodenherstellung als Trägerplatte.

Die meisten der weltweit produzierten HDF-Platten im Jahr 2003 wurden bei der Weiterverarbeitung mit MF-Harz beschichtet. [Kandelbauer 2009]

b) Beschichtung der Holzwerkstoffe mit MF-Harz

In diesem Kapitel wird das technische Verfahren zur Beschichtung der Holzwerkstoffe mit Melamin-Formaldehyd-Harz am Beispiel der Herstellung von Laminatfußboden vorgestellt.

3.2.b.1 Laminatfußboden

Der erste Laminatfußboden wurde im Jahr 1977 von der schwedischen Firma Pergo entwickelt. Auf den Markt kam er aber erst 1980 und verbreitete sich schnell auch in anderen Ländern. [Pergo 2013] Der Aufbau der ersten Laminatfußböden unterschied sich deutlich vom heutigen Aufbau. Für die Herstellung von *Continuous Produced Laminate* (CPL) oder *High Pressure Laminate* (HPL) wurden für die Oberseite ein beharztes Overlay- und Dekorpapier und mit Mischharz oder Phenolharz imprägnierte Kraftpapiere eingesetzt. Diese wurden zunächst in einem separaten Produktionsschritt zu einem Laminat verpresst und dann zusammen mit einem Gegenzugpapier auf eine Feinspanplatten aufgeklebt. [EP 0329154]

Der Laminatfußboden zählt heute zu den am weitesten verbreiteten Bodenbelägen für unterschiedliche Ansprüche. Laut dem *Verband der europäischen Laminatfußbodenhersteller e.V. (EPLF)* haben in 2014 die 21 ordentlichen Mitgliedsfirmen weltweit 467 Millionen m² aus europäischer Produktion abgesetzt, davon allein in Deutschland rund 69 Millionen m².

Der Laminatfußboden ist nach den europäischen Normen *DIN EN 13329*, *DIN EN 15468* und *DIN EN 14978* wie folgt beschrieben: mehrlagig aufgebauter, starrer Bodenbelag mit einer bedruckten Dekorschicht. Die mit aminoplastischen Harzen imprägnierten Schichten werden unter hohen Drücken und Temperaturen als solche verpresst und auf einem Träger (meist Holzwerkstoff) verklebt oder auf einem Trägerwerkstoff verpresst.

Im Allgemeinen besteht der Laminatfußboden aus vier Schichten. (Abbildung 3.8)

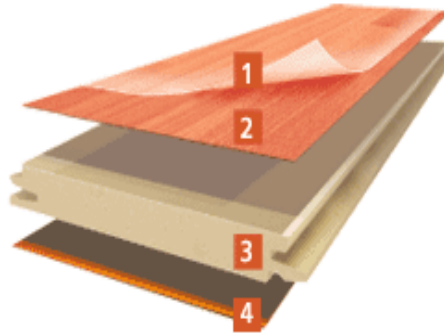


Abbildung 3.8: Laminatfußbenaufbau [Anonymous-1]

Die oberste Schicht des Produkts ist eine transparente Overlayschicht (1) zusammen mit einer Dekorschicht (2), die je nach Produktionsverfahren aus mehreren Lagen aufgebaut sein können. Die Overlay- und Dekorschicht bestehen aus mit Melamin-Formaldehyd-Harz imprägniertem Papier und sind für die Widerstandsfähigkeit gegenüber der hohen Beanspruchung und des optischen Aussehens der Oberfläche des Laminatfußbodens verantwortlich. Als Trägerplatte (3) dient eine Holzfaserverstärkung. Die unterste Schicht besteht aus einem imprägnierten Gegenzugpapier (4), welches eine Feuchtigkeitsspererschicht bildet und die Spannungssymmetrie gewährleistet. Diese Schicht kann bei Bedarf um eine Trittschalldämmung erweitert werden. [EPLF 2015]

3.2.b.2 Herstellung von Laminatfußboden

In der Literatur sind unterschiedliche Herstellungsverfahren von Laminatfußboden beschrieben.

Bei der Laminatherstellung unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Produktionsverfahren, die auf völlig verschiedenen Beschichtungstechnologien beruhen. Bei den klassischen Herstellungsverfahren werden zur Beschichtung der Trägerplatte imprägnierte Papiere benutzt. [DE19903912, US4210692]

Im Jahr 2005 wurde ein neues Verfahren der Laminatherstellung entwickelt. Bei diesem Verfahren werden Dekor- und Overlayschicht direkt auf die Trägerplatte gedruckt oder flüssig aufgetragen und anschließend verpresst. [EP1454763, DE 19532819, EP 1761400]

Indirektes Tiefdruck- und Flüssigbeschichtungsverfahren zur Herstellung von Laminatfußboden

An dieser Stelle soll das neu entwickelte indirekte Tiefdruck- und Flüssigbeschichtungsverfahren zur Herstellung von Laminatfußboden der Firma *SWISS KRONO TEX GMBH & Co. KG* detailliert beschrieben werden. Dieses Verfahren wurde 2010 patentiert. [WO 2010112125]

Beschichtung der HDF-Platten

Die Beschichtung HDF-Platten verläuft in mehreren aufeinander folgenden Schritten an zwei Anlagen. An der ersten Anlage (*Druckanlage*) werden die HDF-Platten in einem indirektem Tiefdruckverfahren mit einem farbigen Dekor bedruckt. An der zweiten Anlage (*Flüssiglinie*) erfolgt die Beschichtung der bedruckten Platten mit flüssigem MF-Harz. An beiden Anlagen werden 2,07 m breite und 2,80 m lange HDF-Platten mit Plattendicken von 6 bis 12 mm verarbeitet. Als Beschichtungsharz dient das Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem Feststoffanteil von 60 Gew.-%.

An der Druckanlage, die in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt ist, werden HDF-Platten in einer Schleifmaschine geschliffen. Dabei werden circa 0,1 mm der Deckschicht abgetragen. Nach dem Schleifen wird die Oberfläche der Platten durch den IR-Trockner auf eine Temperatur etwa 45 °C vorgewärmt. Nach dem IR-Trockner erfolgt ein erster MF-Harzauftrag (AW1/Walzgrund) mit anschließender Trocknung durch Heißluft in einem Konvektionstrockner. Dann wird weiße Farbe durch vier Auftragswerke (AW 2 - 5/Grundierung) aufgetragen und durch Heißluft nach jedem Weißauftrag getrocknet. Die Grundierung ist eine wässrige weiße Druckfarbe auf Basis von Casein, anorganischen Pigmenten und unterschiedlichen Druckhilfsmitteln. Die einzelnen Auftragswerke tragen unterschiedliche Mengen der Grundierung auf. Der Gesamtweißauftrag variiert je nach Druckanforderung zwischen 22 g/m² und 28 g/m². Auf die Grundierung wird eine Primerschicht (AW 6/Primer) als Haftvermittler zwischen Grundierung und darauf folgendem Druck aufgetragen und getrocknet. Anschließend folgt das Bedrucken der grundierten Platten im indirekten Tiefdruck (AW7-9) mit einem Dekor, das meist eine Holzreproduktion ist. Die Dekorfarben sind wässrige Druckfarben auf Basis von Casein mit einer Polyacrylat-Dispersion, organischen und anorganischen Pigmenten und verschiedenen Druckhilfsmitteln.

Nach dem Druck werden die Platten mit MF-Harz (AW 10/Harzdeckschicht) beschichtet und getrocknet. Anschließend laufen die Platten durch einen Kühlpaternoster und werden dann einige Tage zwischengelagert, bevor sie an der zweiten Anlage weiterverarbeitet werden. Die Produktionsgeschwindigkeit der Druckanlage beträgt 60 – 80 m/min. Die Temperatur der Konvektionstrockner liegt bei 200 °C.

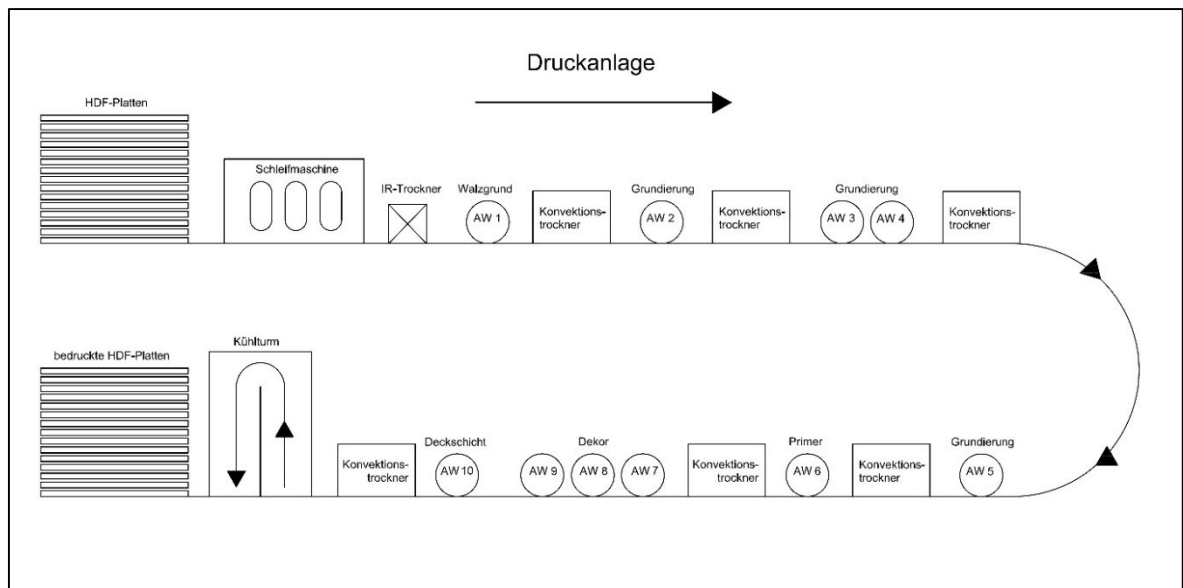


Abbildung 3.9: schematische Darstellung der Druckanlage

Der Prozess der Grundierung ist besonders wichtig, da er einen wesentlichen Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Drucke der beschichteten HDF-Platten hat. Für ein bestimmtes Dekor muss eine möglichst konstante Weißauftragsmenge gewährleistet werden, da es sonst zu unterschiedlichen Helligkeiten der Grundierung und somit auch zur unterschiedlichen Farbgebung innerhalb eines Dekors über einen Produktionsauftrag bzw. verschiedene Produktionsaufträge kommen kann. Die Auftragsmenge der Grundierung wird durch Auswiegen der einzelnen Weißauftragswerke mit $65\text{ cm} \times 50\text{ cm}$ HDF-Platten (Wiegeplatten) bei der laufenden Produktion bestimmt.

Nach der Zwischenlagerung der bedruckten Platten werden sie an der Flüssiglinie (Abbildung 3.10) durch vier Auftragswerke (AW 1 - 4) von oben und unten mit MF-Harz (Overlay und Gegenzug) beschichtet. Vor dem ersten Overlay-Auftrag wird die Oberfläche der Platten durch den IR-Trockner auf eine Temperatur circa 45 °C vorgewärmt. Nach jedem Auftrag wird die Beschichtung in Konvektionstrocknern getrocknet. Die Geschwindigkeit der Flüssiglinie liegt bei 30 m/min . Die Temperatur der Konvektionstrockner liegt bei 200 °C . Die beschichteten Platten werden anschließend in einer Kurztaktpresse bei 40 bar , $195 - 205\text{ °C}$ und $8 - 10\text{ Sekunden}$ verpresst. Dabei wird die Beschichtung vollständig ausgehärtet.

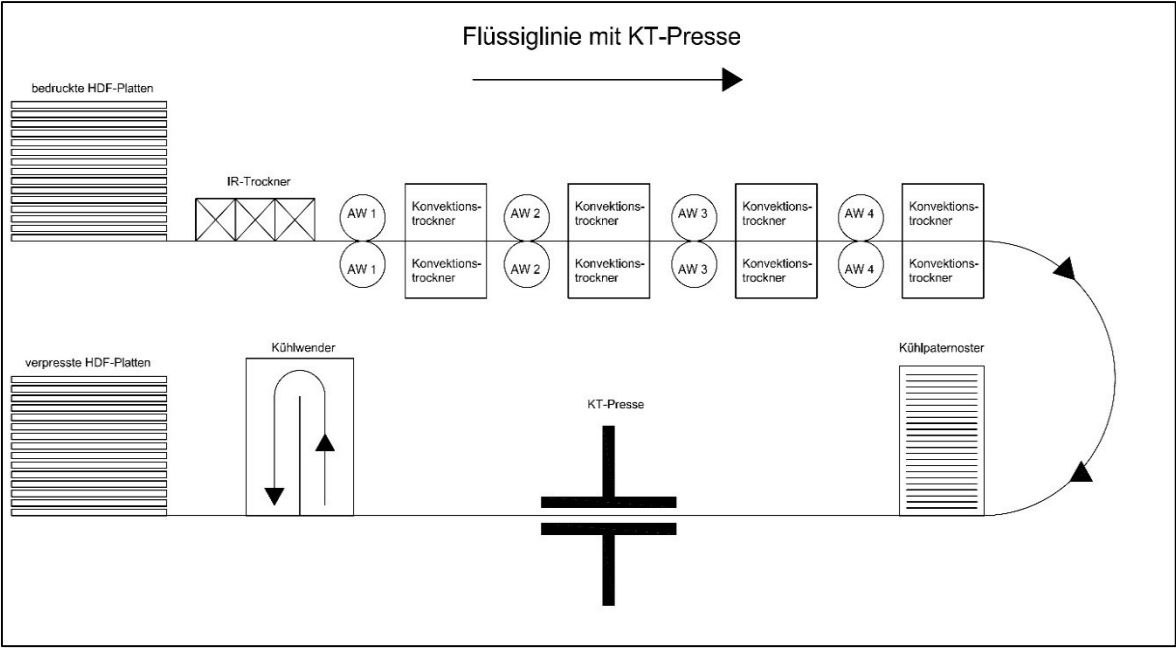


Abbildung 3.10: schematische Darstellung der Flüssiglinie mit KT-Press

Die gesamte Auftragsmenge des flüssigen Overlays nach vier Aufträgen variiert je nach Einstellung der Anlage zwischen 50 – 140 g/m² (flüssig) und ist zwischen den einzelnen Auftragswerken wie folgt verteilt:

| AW 1 | AW 2 | AW 3 | AW4 |
|-----------|------------|-------------|-----------|
| 45 Gew.-% | 20 Gew.- % | 20 Gew.- %. | 15 Gew.-% |

Die verpressten HDF-Platten werden im abschließenden Fertigungsschritt zu Fußbodendie-
len gesägt und profiliert.

Der Schichtaufbau eines fertigen Produkts ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Aufbau der Schichten bei der Flüssigbeschichtung

| Erläuterung | Bezeichnung der Schicht | Anlage |
|----------------------|----------------------------|--------------|
| MF-Harz, viermal | Overlay, Verschleißschicht | Flüssiglinie |
| MF-Harz | Harzdeckschicht | Druckanlage |
| Dekorfarbe | Dekor | |
| weiße Farbe, viermal | Grundierung | |
| MF-Harz | Walzgrund | |
| HDF-Platte | | |
| MF-Harz, viermal | Gegenzug | Flüssiglinie |

In die Overlay-Schicht werden zusätzlich verschiedene Additive wie Härter, Netzmittel und Trennmittel sowie Hilfsstoffe wie Korund, Glas und Cellulose zugegeben, um die optimalen Verarbeitungseigenschaften des Harzes zu erreichen und die Abriebfestigkeit des Produktes zu erhöhen. Im Folgenden werden die Additive und Hilfsstoffe erläutert.

Härter

Der eingesetzte Härter ist ein organisches Salz auf wässriger Basis, das beim Pressvorgang eine Säure freisetzt und die Aushärtung des Melamin-Formaldehyd-Harzes beschleunigt.

Netz- und Trennmittel

Bei dem verwendeten Netz- und Trennmittel handelt es sich um eine wässrige Lösung modifizierter Tenside auf Basis ethoxylierter Alkohole. Sie werden eingesetzt, um die Fließeigenschaften des Harzes zu verbessern und das Kleben der Kunstharze am Pressblech beim Aushärten zu verhindern.

Cellulose

Durch Zusatz der Cellulose wird die Viskosität der Harzflotte eingestellt. Die Cellulose wird in der ersten und letzten Overlay-Schicht eingesetzt. Es wird eine mikrokristalline Cellulose mit einer durchschnittlichen Faserlänge von 220 µm verwendet.

Korund

Der Korund ist ein Mineral, das zu 99,8 % aus Aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) besteht. Er hat eine Mohs'sche Härte von 9 und ist nach dem Diamant das zweithärteste Mineral. In der Overlay-Schicht werden kubische Korundkörner zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit der Beschichtung beigemischt. Die Korngröße liegt zwischen 63 - 90 µm. Die Korundkörner werden hauptsächlich in den unteren Overlay-Schichten eingesetzt, um den direkten Kontakt des Korundes mit dem Pressblech möglichst gering zu halten. Durch die Silanisierung der Korundkörner wird eine optimale Einbettung des Korundes in die Harzmatrix erreicht.

Glaskugeln

Durch den Einsatz transparenter Glaskugeln in der Overlay-Schicht wird neben der Erhöhung der Verschleißfestigkeit hauptsächlich die Abnutzung des Pressbleches durch die harten Korundpartikel reduziert. Die Glaskugeln fungieren als ein Polster zwischen den Korundpartikeln und dem Pressblech. Sie werden in den oberen Overlay-Schichten eingesetzt.

Die Glaskugeln sind für die optimale Einbettung in die Harzmatrix silanisiert und haben eine Größe zwischen 50 – 100 μm .

Die Feststoffanteile in den einzelnen Overlay-Auftragswerken an der Flüssiglinie sind in der Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Feststoffanteile in den einzelnen Overlay-Auftragswerken an der Flüssiglinie

| Feststoff | AW 1 | AW2 | AW3 | AW4 |
|------------------|-------------|------------|------------|------------|
| | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] | [Gew.-%] |
| Korund | 26 | 21 | 17 | - |
| Glaskugeln | - | 10 | 14 | 22 |
| Cellulose | 1 | - | - | 1 |

Die Vorteile dieses Beschichtungsverfahrens im Vergleich zu Papierverfahren liegen in der Produktionskosteneinsparung durch den vollständigen Verzicht auf das teure imprägnierte Papier und in der Verkürzung der Presszeit um fast die Hälfte. Nachteile sind die vielen Beschichtungsschritte und die noch nicht lückenlose Aufklärung der chemisch-physikalischen Abläufe beim Herstellungsprozess. Mit dem neuen Verfahren lassen sich zu Zeit noch nicht alle in der Norm *DIN EN 13329* aufgeführten Verschleißklassen produzieren.

3.3 Nahinfrarot (NIR) Spektroskopie

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die NIR-Spektroskopie und die chemometrischen Auswertemethoden gegeben werden.

a) Einleitung

Im Jahr 1800 entdeckte der britische Wissenschaftler Wilhelm Herschel bei dem Versuch die Temperaturverteilung der einzelnen Spektralfarben des zerlegten Sonnenlichtes zu messen, jenseits des roten Lichts im unsichtbaren Bereich eine Strahlungswärme. Diesem Bereich gab er den Namen Infrarot. [Herschel 1800] Heute ist diese Strahlung als NIR-Strahlung bekannt. Die schematische Darstellung des Experiments von W. Herschel ist der Abbildung 3.11 gezeigt.

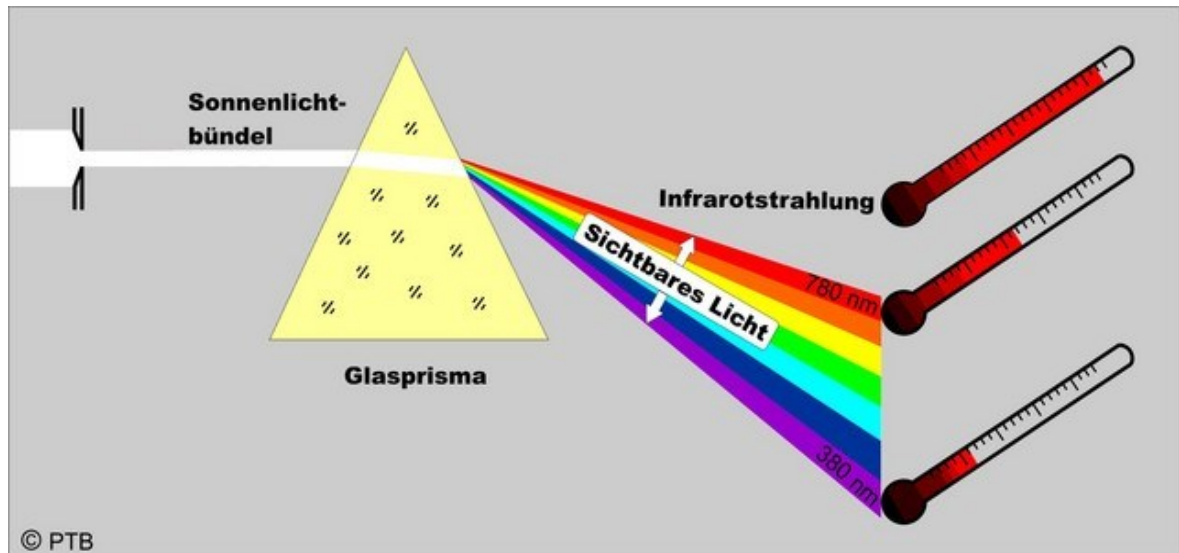


Abbildung 3.11: schematische Darstellung des Experiments von W. Herschel. [Hollandt 2009]

Die ersten NIR-Spektren wurden 1881 von *Abney* und *Festing* mit fotografischen Platten aufgenommen. Sie untersuchten die Wechselwirkung der Strahlung in nahinfrarotem Bereich mit einigen organischen Flüssigkeiten. Dabei stellten sie die bedeutende Stellung der Wasserstoff-Bindungen für das NIR-Spektrum fest. [Abney 1881]

Die erste praktische, analytisch-technische Anwendung der NIR-Spektroskopie fand im Jahr 1950 von dem U.S. Amerikaner *Karl Norris* statt. Er setzte die NIR-Spektroskopie für die Bestimmung des Feuchtegehaltes in Sojabohnen ein. Anschließend erweiterte er die Anwendung der NIR-Spektroskopie auf die simultane Bestimmung der Mengen von Wasser, Protein, Stärke und Fett in mehreren landwirtschaftlichen Produkten. [Burns 2008].

Dank der Entwicklung der leistungsfähigeren Rechner in den letzten 25 Jahren wurde es möglich die multivariaten Analysemethoden zur Auswertung der NIR-Spektren einzusetzen, was zur Ausweitung der Anwendungsmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie auf verschiedenen Fachgebieten führte. In den letzten 15 Jahren entwickelte sich die NIR-Spektroskopie zu einer etablierten Messtechnik in verschiedenen industriellen Bereichen, sowie in der Medizin.

Ein breites Spektrum der Einsatzmöglichkeiten und ein wachsendes Interesse der Industrie für diese analytische Methode, sind durch ihre zahlreiche Vorteile gegenüber den anderen spektroskopischen Messmethoden zu begründen. Die NIR-Spektroskopie bietet folgende Vorteile: [Polytec 2007, Kessler 2006]

- berührungs- und zerstörungsfreie Messung,
- Möglichkeit der Lichtsignalübertragung über optische Lichtleiter (ermöglicht sehr flexible Messanordnungen),
- keine beziehungsweise nur geringe Probenvorbereitung,
- schnelle und automatisierbare Messung,
- einfache Integration in mehrere Fertigungsprozesse,
- eine Vielfalt von Stoffen innerhalb einer Probe kann gleichzeitig analysiert werden.

Die wenigen Nachteile der Methode liegen in dem relativ hohen Aufwand für Kalibrierung und in der Komplexität der Spektrenauswertung, die eine Verwendung von chemometrischen Verfahren erfordert.

In der Fachliteratur sind zahlreiche Anwendungsbeispiele beschrieben. In der Industrie wird die Methode vorwiegend zur qualitativen und quantitativen Analyse der Rohstoffe zum Beispiel bei der Wareneingangskontrolle eingesetzt oder zur Prozessüberwachung. Zur Illustration des möglichen Anwendungsspektrums seien hier nur einige Beispiele genannt:

- In der Lebensmittelindustrie erfolgt mit Hilfe der NIR-Spektroskopie die Analyse von Fett, Wasser, Proteinen, Laktose und Feststoffen von Milcherzeugnissen sowie die Bestimmung des Alkoholgehaltes von Bier und anderen alkoholhaltigen Getränken im Rahmen der Prozesskontrolle.
- Im pharmazeutischen Bereich wird die NIR-Spektroskopie zur Gehaltsbestimmung der Wirkstoffe in Medikamenten eingesetzt. [Kumar 2011, EP1857 809]
- In der Medizin wird die NIR-Spektroskopie unter anderem bereits zur nichtinvasiven Blutzuckermessungen eingesetzt. [Fink 2002]
- Im Bereich des Automobil- und Flugzeugbaus findet die NIR-Spektroskopie zur berührungslosen Ermittlung der Schichtdicke und des Trocknungsgrades einer aufgetragenen Lackschicht Anwendung [US 5091647, DE 102008041052].
- In der chemischen Industrie wird die NIR-Analytik zur Reaktionsverfolgung, Endpunktbestimmung sowie zur Qualitätsanalyse der Fertigprodukte auch unter extremen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Beispiele dafür sind Verfolgung des Mischprozesses bei der PVC-Herstellung oder die Überwachung des Veresterungsprozesses bei der Biodieselherstellung. [NIR-Concept 2015]
- Im Recyclingbereich wird die NIR-Spektroskopie zur Sortierung von Altpapier oder zur Trennung von Kunststoffflaschen nach Material und Farbe aus einem gemischten Materialstrom eingesetzt. [Balthasar 2003]
- In der Holzverarbeitenden Industrie sind mehrere NIR-Applikationen bekannt. Hier wird die Methode zur berührungslosen Bestimmung von verschiedenen Parametern wie Feuchte, Asche- oder Ligningehalt im Holz eingesetzt [Nilges 2015]. Ein weiteres Beispiel ist die Messung unterschiedlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften der Holzfasern wie die Faserlängenverteilung oder der Harzgehalt im Strom der harzbeschichteten Fasern [US20030048440]. Zudem wird der Laub/Nadelholz- und Klebstoffanteil in Spangemischen mit der NIR-Spektroskopie überwacht. [Roth et al. 1999]

b) Theoretische Grundlagen der NIR-Spektroskopie

Grundlegendes Prinzip aller spektroskopischen Methoden ist die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Materie. Die Strahlung kann dabei von einer Probe absorbiert, emittiert oder gestreut werden. [Schmidt 2000] Die graphische Aufzeichnung der Intensität dieser Strahlung als Funktion der Wellenlänge λ oder Frequenz ν (oder der Wellenzahl $\tilde{\nu}$) wird als Spektrum bezeichnet. Die Größen Wellenlänge λ und Frequenz ν sind durch die folgende Gleichung miteinander verknüpft [Hesse 1995]

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (\text{Gl. 3.1})$$

c – Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes ($2,997925 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, in Vakuum)

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ist der reziproke Wert der Wellenlänge λ (Gl.3.2).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

In der Infrarot-Spektroskopie wird häufig die Wellenzahl mit der Einheit $[\text{cm}^{-1}]$ verwendet, da sie der Frequenz der absorbierten oder emittierten Strahlung und somit auch der Energie direkt proportional ist.

Der Zusammenhang zwischen der Energie (ΔE) und der Frequenz dieser Strahlung ist durch die Bohrsche Frequenzbedingung gegeben. [Atkins 2006]

$$|E_1 - E_2| = \Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

E_1 - Energie des Anfangszustandes [J]

E_2 - Energie des Endzustandes [J]

h - Planck'sches Wirkungsquantum ($6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

c - Ausbreitungsgeschwindigkeit ($2,997925 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, in Vakuum)

ν - Frequenz der absorbierten (emittierten) Strahlung [s^{-1}]

$\tilde{\nu}$ - Wellenzahl [cm^{-1}], ($\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$)

Als Infrarot-Strahlung (IR) bezeichnet man einen Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung mit Wellenlängen λ von $0,780 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$. Der infrarote Spektralbereich

schließt sich an das sichtbare Licht in Richtung der größeren Wellenlängen an. Die Abbildung 3.12 zeigt einen Überblick einiger für die Spektroskopie bedeutender elektromagnetischer Strahlungen unter Angabe ihrer zugehörigen Wellenlängen.

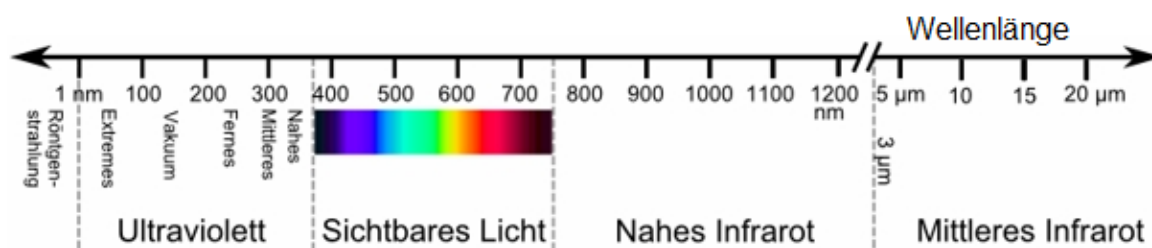


Abbildung 3.12: Ausschnitt aus dem elektromagnetischen Spektrum unter Angabe der Wellenlänge [Anonymous-2]

Der IR-Spektralbereich wird grob in nahes Infrarot (NIR) zwischen 0,780 µm – 3 µm, mittleres Infrarot (MIR) von 3 µm bis 50 µm und fernes Infrarot (FIR) zwischen 50 µm und 1 mm unterteilt. Nach DIN 5031-7 wird der NIR-Bereich in zwei Bereiche Infrarot A (IR-A) zwischen 0,780 nm – 1400 µm und Infrarot B (IR-B) zwischen 1400 µm – 3 µm unterteilt. Nach dieser Einteilung werden das MIR und das FIR zu einem Bereich IR-C (3 µm - 1000 µm) zusammengefasst. [DIN 5031-7, Hollandt 2009] Die Aufteilung der IR-Bereiche ist in der Tabelle 3.4 gezeigt.

Tabelle 3.4: Einteilung des IR-Spektralbereiches

| Bereich | Bezeichnung | Wellenlänge [µm] | Wellenzahl [cm ⁻¹] |
|--------------------|-------------|------------------|--------------------------------|
| Nahes Infrarot | IR-A | 0,78 - 1,40 | 12 820 – 7 143 |
| | IR-B | 1,40 - 3,00 | 7 143 – 3 333 |
| Mittleres Infrarot | MIR | 3,00 - 50,00 | 3 333 - 200 |
| Fernes Infrarot | FIR | 50,00 - 1000,00 | 200 - 10 |

Bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung im NIR- und MIR-Bereich mit einer Substanz werden Molekülschwingungen der infrarot-aktiven Moleküle induziert. Im FIR-Bereich werden Molekülrotationen angeregt. [Schmidt 2000] Eine Molekülbindung ist dann infrarot-aktiv, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung periodisch ändert. Bei den Molekülschwingungen wird grundsätzlich zwischen Valenzschwingungen (Streckschwingungen) und Deformationsschwingungen (Biegeschwingungen) unterschieden. Als Valenzschwingung wird eine Schwingung im Molekül bezeichnet, die entlang der Bindungsachse erfolgt und bei der sich der Abstand der beteiligten Atome zueinander ändert. Bei der Deformationsschwingung wird der Bindungswinkel der beteiligten Atome zueinander verändert. Weiterhin werden Molekülschwingungen nach ihrem Symmetrieverhalten in symmetrische, asymmetrische und entartete Molekülschwingungen unterteilt. [Atkins 2006]

Das Schwingungsverhalten von Atomen im Molekül wird mit dem Modell des anharmonischen Oszillators beschrieben. Bei diesem Modell werden die Atome als starre Kugel mit definierten Massen betrachtet. Die chemische Bindung zwischen Atomen wird als elastische Feder mit einer Kraftkonstante k dargestellt. Die Schwingungsfrequenz ν hängt von Masse der Atome und der Stärke der Bindung ab und lässt sich mit Hilfe der klassischen Mechanik nach der Gleichung 3.4 berechnen. [Skrabal 2009]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Gl. 3.4}$$

k - Kraftkonstante [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$]

μ - reduzierte Masse [kg]

m_1, m_2 - Masse der schwingenden Atome [kg]

Aus der Gleichung 3.3 folgt, dass die Schwingungsfrequenz umso höher ist, je stärker die chemische Bindung (Kraftkonstante k) und je kleiner die Masse der Atome ist.

Die Energiefunktion für zweiatomige Moleküle in Abhängigkeit vom Atomabstand wird im anharmonischen Oszillator durch die Morse-Potenzialkurve dargestellt. Dadurch werden die Abstoßungskräfte der beteiligten Atome bei Annäherung und die Dissoziation bei der zu starken Dehnung erklärt. Der Verlauf dieser Energiefunktion ist für jedes Molekül charakteristisch. [Atkins 2006]

Die Schwingungsenergien sind gequantelt. Die Schwingungszustände bzw. Energieniveaus werden durch Schwingungsquantenzahl ν angegeben. Die Abstände zwischen den einzelnen Energiezuständen sind nicht äquidistant sondern werden bis zum Erreichen der Dissoziationsgrenze mit zunehmender Quantenzahl ν immer kleiner. [Skrabal 2009] In der Abbildung 3.13 ist das Energiediagramm des anharmonischen Oszillators graphisch dargestellt.

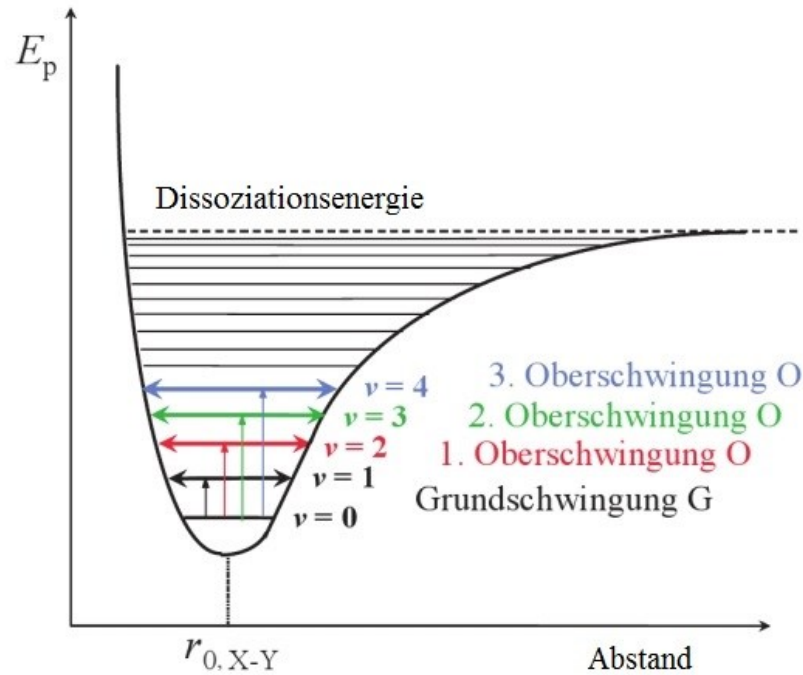


Abbildung 3.13: Energiediagramm eines anharmonischen Oszillators [überarbeitet nach Skrabal 2009]

Durch das Lösen der Schrödinger-Gleichung werden die diskreten Schwingungsenergien (E_v) berechnet. (Gl. 3.5) [Günzler 2003]

$$E_v = h \cdot \nu \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) - h \cdot \nu \cdot \chi \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{Gl. 3.5}$$

χ - Anharmonizitätskonstante

h - Planck'sches Wirkungsquantum ($6,62618 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν - Frequenz der absorbierten (emittierten) Strahlung [s^{-1}]

v - Schwingungsquantenzahl

Der tiefste Energiezustand mit Quantenzahl $v = 0$ wird als Schwingungsgrundzustand oder Nullschwingung bezeichnet. Die Anregung des Moleküls vom Schwingungsgrundzustand ($v = 0$) in das erste Schwingungsniveau ($v = 1$) heißt Grundschwingung. Es sind auch Übergänge über zwei und mehrere Energieniveaus ($v = 0 \rightarrow v = 2$, $v = 3$, und weitere) möglich. Solche Übergänge werden als Oberschwingung bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Oberschwingungen nimmt um Faktor von 10 bis 100 für jeden weiteren Übergang von der Grundschwingung zur höheren Oberschwingung. Dies führt zur Abnahme der Absorptionsintensität. Die Tabelle 3.5 zeigt eine relative Verteilung der Bandenintensitäten von Grund- und Oberschwingungen. [Kumar 2011, Skrabal 2009]

Tabelle 3.5: Relative Verteilung der Absorptionsintensitäten eine Grundschiwingung und deren 1.-3. Oberschiwingung

| Übergang | Schiwingung | Relative Bandenintensität [%] |
|-----------------------|--------------------|-------------------------------|
| $v_0 \rightarrow v_1$ | Grundschiwingung | 100 |
| $v_0 \rightarrow v_2$ | 1. Oberschiwingung | 10 |
| $v_0 \rightarrow v_3$ | 2. Oberschiwingung | 0,3 |
| $v_0 \rightarrow v_4$ | 3. Oberschiwingung | 0,01 |

Neben der Grund- und Oberschiwingung treten auch Kombinationsschiwingungen auf, die sich aus mehreren Einzelschiwingungen zusammensetzen. Sie haben eine noch geringere Wahrscheinlichkeit als Oberschiwingungen.

Im NIR-Bereich werden Ober- und Kombinationsschiwingungen der Grundschiwingungen von O-H, N-H und C-H Bindungen angeregt. Die zahlreichen Übergangsmöglichkeiten bzw. Kombinationsmöglichkeiten der Schwiwingungen führen zur starken Überlagerung der einzelnen Absorptionsbanden. [Kniest 1992] Durch die geringe Bandenintensität dieser Schwiwingungsarten ist es möglich die Proben ohne vorherige Extraktion oder Verdünnung zu vermessen, was die NIR-Spektroskopie sehr attraktiv für die In-Line-Prozessüberwachung macht. [Burns 2008]

Das Vermessen der Proben bzw. die Aufnahme der NIR-Spektren erfolgt mit Hilfe eines Spektrometers. [Atkins 2006] In der Abbildung 3.14 wird das Messprinzip der Aufnahme von NIR-Spektren schematisch dargestellt. [überarbeitet nach Wilhelm 2016]

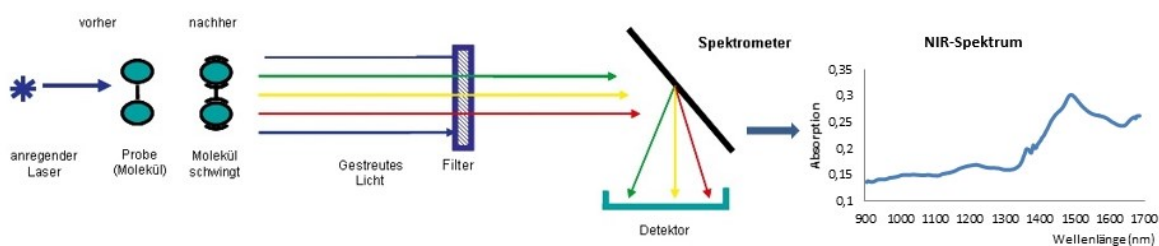


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Aufnahme von NIR-Spektren [Wilhelm 2016, überarbeitet]

Die NIR-Strahlung der Lichtquelle trifft auf die Probe. Die infrarot-aktiven Schwiwingungen des Moleküls werden zu Ober- und Kombinationsschiwingungen angeregt. Die durch die Probe abgeschwächte beziehungsweise von der Probe reflektierte polychromatische Strahlung wird durch einen optischen Filter auf ein Gitter oder ein Glasprisma gelenkt. Dort wird die eingeleitete Strahlung in ihre einzelnen Wellenlängen zerlegt und auf dem Detektor abgebildet. Von dem Detektor wird die Intensität der einzelnen Wellenlängen gemessen. Somit wird der gesamte Wellenlängenbereich gleichzeitig analysiert und von einem Computer graphisch als Spektrum dargestellt. [Atkins 2006, Kessler 2006]

In der NIR-Spektroskopie können feste, flüssige und gasförmige Proben vermessen werden. Je nach Art der Probe wird eine geeignete Messmethode gewählt.

Lichtdurchlässige Gase und Flüssigkeiten, sowie transparente Feststoffe können in Transmission gemessen werden. Bei der Transmissionsmessung wird die Absorption A der Probe unter Ausnutzung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes (Gl. 3.6) berechnet:

$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 3.6}$$

A - Absorption

I_0 - Intensität des eingestrahnten Lichtes [-]

I - Intensität des abgeschwächten Lichtes [-]

ε - molarer (dekadischer) Absorptionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c - Konzentration der Probe [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

d - Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe [cm]

Dieser Zusammenhang gilt nur für den Idealfall, das heißt, wenn keine Streuung und Reflexion an den Phasengrenzen und den Partikeln auftritt. Des Weiteren ergeben sich Abweichungen durch die Veränderung der Proben- oder Gerätetemperatur und durch zu hohe Konzentrationen in der Probe. [Kessler 2006]

Festen Proben oder Pulver werden meist in diffuser Reflexion gemessen. Diese Messmethode wird auch in dieser Arbeit angewendet. In der Abbildung 3.15 ist die Methode diffuser Reflexion schematisch dargestellt.

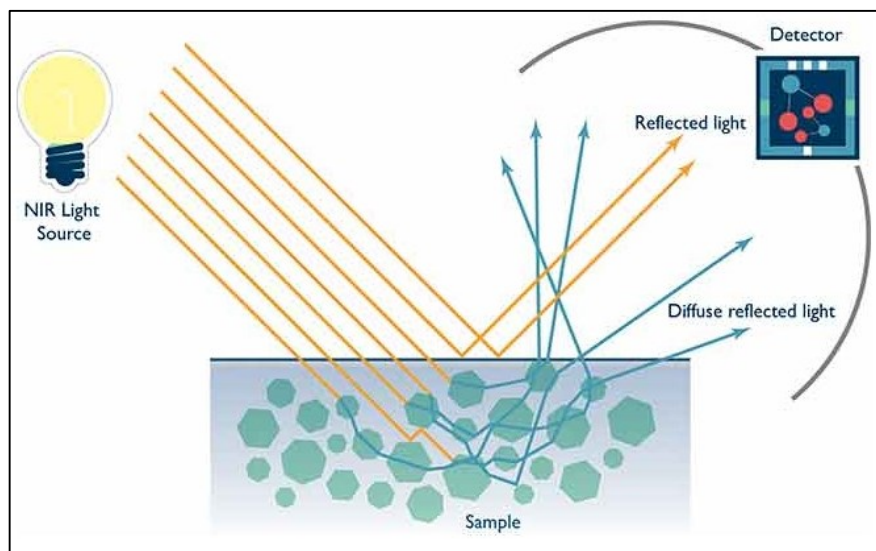


Abbildung 3.15: Messung in diffuser Reflexion [Anonymous-3]

Bei der diffusen Reflexion wird das einfallende Licht größtenteils an der Probenoberfläche in alle Richtungen reflektiert. Ein Teil des einfallenden Lichtes durchdringt jedoch die oberflächennahen Schichten der Probe, wo es absorbiert wird und der andere Teil wird diffus

gestreut. Die von der Oberfläche oder von dem oberflächennahen Bereich reflektierte Strahlung wird detektiert. Das aufgenommene Spektrum beinhaltet neben der Information zur chemischen Eigenschaften der Probe aus der Absorption durch chemische Bindung auch Informationen über physikalische Beschaffenheit der äußeren Oberflächenschichten der Probe aus der Streuung. [Burns 2008]

Die NIR-Spektren zeichnen sich durch die Komplexität ihrer Auswertung aus. Eine direkte Zuordnung der Absorptionsbanden zur chemischen Grundstruktur ist durch die starke Überlappung der einzelnen Banden und eine starke Abhängigkeit des Reflexionsverhaltens von den physikalischen Eigenschaften der Probe kaum möglich. [Kniest 1992] Aus diesem Grund wird die NIR-Spektroskopie nicht zur Strukturaufklärung angewendet. Zusätzlich werden in der Praxis meist komplexe Gemische untersucht, sodass auch die quantitative Auswertung anhand einer einzelnen Wellenlänge keine aussagekräftigen Ergebnisse liefert. Des Weiteren wird je nach Wellenlängenbereich und spektraler Auflösung des Spektrometers eine sehr große Menge an Datenpunkten in kürzester Zeit generiert. [Kessler 2006]

Um die spezifischen Informationen aus den NIR-Spektren für die quantitative Analyse zu gewinnen, werden computerunterstützte multivariate Analyseverfahren zur Auswertung herangezogen. Mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse können mathematische Beziehungen zwischen spektralen Daten und charakteristischen Eigenschaften der Probe gefunden werden. [Kessler 2007]

3.4 Multivariate Datenanalyse

Die multivariate Datenanalyse, die auch als Chemometrie bezeichnet wird, stellt ein wichtiges Hilfsmittel für die qualitative und quantitative Auswertung der NIR-Spektren dar. Die Anwendung der multivariaten Auswertemethoden in der Spektroskopie gewann durch die Entwicklung von leistungsfähigeren Rechnern sowohl in der Forschung als auch in der Industrie in letzter Zeit stark an Bedeutung. [Danzer 2001] Bei den multivariaten Verfahren wird im Wesentlichen zwischen zwei Anwendungsbereichen unterschieden: Klassifizierung der Daten und multivariaten Regressionsverfahren. Die Klassifizierung der Messwerte erfolgt durch die Reduktion der großen Mengen an Daten, indem die gleichen Informationen zusammengefasst und bezüglich ihrer Information in Gruppen (Hauptkomponenten) dargestellt werden. Mit Hilfe der Regressionsmethoden wird in der Spektroskopie ein mathematischer Zusammenhang (Kalibrierfunktion) zwischen aufgenommenen Spektraldaten und Zieleigenschaften der Probe hergestellt. Die aufgestellte Kalibrierfunktion wird dann zur Messung der Zielgrößen aus Spektren von Proben mit unbekannten Eigenschaften verwendet. [Kessler 2014]

Bei der vorliegenden Arbeit erfolgt die Interpretation der NIR-Spektren mit dem Verfahren Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA). Zur quantitativen Ana-

lyse der NIR-Spektren bzw. zum Erstellen der Kalibrationsmodelle wird einer der meist verwendeten multivariaten Algorithmen - nämlich *Partial Least Square (PLS) - Regression* - eingesetzt. Im Folgenden sollen die beiden Verfahren kurz erläutert werden, ohne dabei auf den komplexen mathematischen Hintergrund einzugehen. Näheres zu mathematischen Grundlagen dieser Verfahren lässt sich unter anderem bei Kessler, Preuß und Martens finden. [Kessler 2007, Preuß 2014, Martens 1989]

a) Hauptkomponentenanalyse

Bei der Hauptkomponentenanalyse handelt es sich um ein mathematisches Verfahren, das in erster Linie zu Datenreduktion angewendet wird. Dabei werden aus gemessenen Daten mehrere Variable mit gleichem Informationsgehalt extrahiert und zu Hauptkomponenten (PC) zusammengefasst. Der ursprüngliche mehrdimensionale Datensatz wird in einem neuen niederdimensionalen Raum durch Hauptfaktoren beschrieben, ohne gleichzeitig die darin enthaltenen Spektralinformationen zu verlieren. Dabei bilden die Hauptfaktoren die Koordinatenachsen des neuen Koordinatensystems. Bei der Aufstellung der Hauptachsen wird folgendermaßen vorgegangen: Die erste Hauptkomponente wird in Richtung der größtmöglichen Varianz der Daten gelegt und beschreibt dementsprechend die maximale Veränderung der Daten. Die zweite Hauptkomponente beschreibt die zweitgrößte Varianz in den Daten und wird senkrecht zu der ersten Hauptkomponente aufgestellt. Die darauffolgenden Hauptfaktoren werden auf gleiche Weise weiter im neuen Koordinatensystem solange berechnet, bis sich keine Varianz zeigt. Die folgenden Hauptfaktoren beschreiben demnach immer weniger Datenvarianz. Das Aufstellen eines Koordinatensystems durch Hauptfaktoren ermöglicht eine grafische Darstellung der gesamten Varianz der Ausgangsdaten. Bei der Analyse werden nicht alle Faktoren berücksichtigt, sondern nur die Hauptfaktoren, die für eine sinnvolle Interpretation wichtig sind. Die restlichen Faktoren beschreiben hauptsächlich die Varianz, die auf das Geräterauschen zurückzuführen ist. [Preuß 2014, Kessler 2006]

Das Prinzip der Hauptkomponentenanalyse einer Datenmatrix X mit N Zeilen (Probenspektren) und M Spalten (Absorptionswerte) ist durch den in der Abbildung 3.16 dargestellten Zusammenhang in Matrixschreibweise beschrieben. Dabei wird die zu untersuchende Datenmatrix X als Produkt der Gewichtsmatrix T und Hauptkomponentenmatrix P^T dargestellt.

$$\begin{array}{c} \text{M} \\ \boxed{X} \\ \text{N} \end{array} = \begin{array}{c} \text{A} \\ \boxed{T} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{M} \\ \boxed{P^T} \\ \text{A} \end{array} + \begin{array}{c} \text{M} \\ \boxed{E} \\ \text{N} \end{array}$$

Abbildung 3.16: Matrixschreibweise der Hauptkomponentenanalyse [überarbeitet nach Kessler 2014]

Die Zeilen der Hauptkomponentenmatrix P^T stellen Hauptfaktoren dar. Die Matrix P^T besitzt genauso viele Spalten wie die Matrix X und fasst die Variableninformationen (Spektren) zusammen. In der Gewichtsmatrix T stehen die Gewichtsvektoren für jede einzelne Probe. Die Matrix T hat genauso viele Zeilen wie die Matrix X (Anzahl der Proben) und genauso viele Spalten wie die Hauptkomponentenmatrix P^T Zeilen hat (Anzahl der Hauptkomponenten). Die Gewichtsmatrix T beschreibt die Proben im Hauptkomponentenraum. Da nicht alle Hauptfaktoren bei der Analyse berücksichtigt werden, bleibt ein ungeklärter Anteil übrig. Der Teil der Originaldaten, der nicht erklärt wurde, wird durch die Residuenmatrix E beschrieben. Die Matrix E hat die gleiche Dimension wie die Datenmatrix X und ergibt sich aus $X - TPT$ für die Anzahl der berücksichtigten Hauptkomponenten. [Kessler 2014, Kessler 2007]

Durch die Erweiterung der Hauptkomponentenanalyse auf Regression wird sie zur Vorhersage bestimmter Zielgrößen aus den gemessenen Eigenschaften (zum Beispiel Spektraldaten) angewendet. In der Spektroskopie findet die Regressionsberechnung in der Regel mit dem Verfahren der *PLS*-Regression statt.

b) Partial Least Square (PLS) - Regression

Die *PLS* – Regression wird zur Vorhersage von abhängigen Variablen (Eigenschaft oder Zielgröße) aus einem (sehr) großen Datensatz mit unabhängigen Variablen (Spektren) verwendet. In der Spektroskopie wird mit Hilfe der *PLS* - Regression ein Zusammenhang zwischen einer Referenzzielgröße und spektralen Daten bestimmt. Der aufgestellte Zusammenhang kann dann zur Vorhersage der Zielgröße aus einem neuen Datensatz verwendet werden. [Abdi 2007, Martens 1989]

Bei der Berechnung eines *PLS*-Modells werden die Originaldaten X auf wenige Hauptkomponenten reduziert, die anschließend mit Hilfe einer Regression der kleinsten Quadrate in Korrelation mit den Referenzdaten gebracht werden. Dabei wird die Berechnung der Hauptkomponenten für die Originaldaten unter Einbeziehung der Referenzdaten durchgeführt. [Kessler 2006, Martens 1989]

3.4.b.1 Entwicklung eines *PLS*-Modells

Die Entwicklung eines *PLS*-Modells besteht in der Regel aus drei folgenden Schritten.

- Kalibrierung
- Validierung
- praktische Anwendung

Im Kalibrationsschritt erfolgt die Berechnung eines Kalibriermodells. Dazu wird ein Datenset (Kalibrierdatenset) mit mehreren Spektren von Proben mit dazugehörigen Referenzwerten erstellt. Mit diesen Daten wird ein *PLS*-Regressionsmodell berechnet, das eine Beziehung zwischen spektralen Daten und Referenzwerten beschreibt.

Im Validierschritt wird das erstellte Kalibriermodell auf seine Funktionalität mit einem separaten Datenset geprüft, das für die Kalibrierung des *PLS*-Modells nicht verwendet wurde. Man unterscheidet zwischen externen und internen Validiermethoden. Bei der externen Validierung wird ein separates Datenset genutzt. Das separate Validierset wird unter gleichen Bedingungen wie das Kalibrierdatenset erstellt. Bei der internen Validiermethode erfolgt die Kalibrierung und Validierung mit dem gleichen Datenset. Die bekannteste interne Validiermethode ist die Kreuzvalidierung, die auch am meisten zur Validierung der *PLS*-Modelle benutzt wird. Zur Kreuzvalidierung wird die gesamte Datenmenge in zwei unterschiedlich großen Gruppen getrennt. Die größere Datenmenge bildet das Kalibrierdatenset und die kleinere das Validierdatenset, das aus den restlichen Daten der gesamten Datenmenge besteht. Aus den Kalibrierdaten wird ein Modell erstellt, welches anschließend auf das Validierdatenset angewendet wird. Dieses wird mehrmals durchgeführt, bis alle Daten der gesamten Datenmenge einmal für das Validierset eingesetzt wurden.

Im letzten Schritt der Modellentwicklung wird ein geeignetes *PLS*-Modell für die Vorhersage der Messwerte aus neuen Datensätzen angewendet. Bei der praktischen Anwendung wird das Modell auf die zeitliche Stabilität und ordnungsgemäße Arbeitsweise geprüft. Dazu werden in regelmäßigen Abständen Referenzproben genommen. Die neu gewonnenen Daten können dann bei Bedarf zu Erweiterung des gesamten Datensatzes und Neuentwicklung des *PLS*-Modells verwendet werden. [Kessler 2007]

3.4.b.2 Beurteilung eines *PLS*-Modells

Die Aussage über die Qualität des berechneten *PLS*-Modells erfolgt durch den Vergleich der aus der Regressionsgleichung berechneten Werte mit den Referenzwerten und wird durch verschiedene Parameter bestimmt. Bei einem durch das Modell optimal beschriebenen Zusammenhang zwischen berechneten Werten und den Referenzwerten liegen die Messwerte auf einer Gerade mit der Steigung (Slope) 1 und dem y-Achsenschnittpunkt (Offset) 0.

Es gibt an, wie gut die unabhängigen Variablen geeignet sind, die Varianz der abhängigen zu erklären.

Das *Bestimmtheitsmaß* R^2 gibt an, wie gut die Referenzwerte geeignet sind, die Varianz der berechneten Werte zu erklären. Es gibt den durch die Referenzwerte erklärten Anteil der Variation der berechneten Werte an. (Gl 3.7)

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Gl. 3.7}$$

\hat{y}_i - Referenzwerte

\bar{y} - Mittelwert der Referenzwerte

y_i - Berechnete Werte

Der Wert des *Bestimmtheitsmaßes* R^2 liegt zwischen 0 und 1. Dabei gilt, je näher R^2 an 1 liegt, desto besser werden die mit dem Regressionsmodell ermittelten Werte durch die Referenzwerte erklärt.

Das Bias ist der Mittelwert der Residuen und beschreibt die systematische Abweichung der berechneten Werte von den Referenzwerten. Die Hauptursachen der systematischen Abweichung werden durch Messanordnung bestimmt und sind auf instrumentelle sowie Umgebungseinflüsse zurückzuführen. Das Bias wird nach der Gleichung 3.8 berechnet.

$$\text{BIAS} = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{n} \quad \text{Gl. 3.8}$$

\hat{y}_i - Referenzwerte

y_i - Berechnete Werte

n - Anzahl der Proben

Das Bias wird in der Einheit der Referenzgröße angegeben und liegt bei einer hohen Anpassungsgüte nahe 0.

Die Standardabweichung der Residuen SE (standard error) beschreibt den zufälligen Fehler nach der Korrektur eines systematischen Fehlers (BIAS) und ist ein Maß für die Präzision des Regressionsmodells. Sie wird ähnlich zum Bias in der Einheit der Referenzgröße angegeben. Die Berechnung der SE erfolgt nach der Gleichung 3.9.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i - \text{BIAS})^2}{n - 1}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

\hat{y}_i - Referenzwerte

y_i - Berechnete Werte

n - Anzahl der Proben

Die Standardabweichungen der Kalibrierung und Validierung werden mit SEC (standard error of calibration) und SEP (standard error of prediction) bezeichnet.

Die Genauigkeit einer Regressionsgleichung wird durch den experimentellen Fehler *RMSE* (root mean square error) bestimmt. Der *RMSE* gibt die mittlere Abweichung zwischen berechneten Werten und Referenzwerten an und wird durch die folgende Gleichung 3.10 beschrieben.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Gl. 3.10}$$

\hat{y}_i - Referenzwerte

y_i - Berechnete Werte

n - Anzahl der Proben

Der mittlere Fehler der Kalibrierung und Validierung werden als *RMSEC* und *RMSEP* (oder auch *RMSECV* für die Kreuzvalidierung) bezeichnet.

Der *RSME* wird auch zum Bestimmen der geeigneten Anzahl an Hauptfaktoren des *PLS*-Modells herangezogen. Bei der graphischen Darstellung der *RMSE*-Werte gegen die Hauptfaktoren ist die optimale Anzahl an Faktoren dort, wo die Validationskurve ihr Minimum besitzt. Bei einem guten Modell sollte das Minimum bei einer möglichst niedrigen Zahl von Hauptfaktoren liegen und die Kalibrations- und Validationskurven möglichst dicht bei einander verlaufen.

Ein weiteres Merkmal eines *PLS*-Modells ist die *Mahalanobis-Distanz*, die ein Maß für die Ähnlichkeit der aufgenommenen Spektren darstellt. Je kleiner der Wert der Mahalanobis Distanz ist, desto ähnlicher sind die Spektren. Bei einem *PLS*-Modell wird aus den einzelnen

Werten der Mahalanobis-Distanz für jedes im Modell verwendete Spektrum einen Mittelwert bestimmt. Dieser Wert wird dann zum Erkennen von Ausreißern bei der Messung bzw. Auswertung der neuen Proben anhand ihrer *Mahalanobis-Distanz* eingesetzt.

Weiterhin werden verschiedene graphische Darstellungen zur Auswertung der *PLS*-Modelle verwendet. Eines der meist verwendeten Diagramme, um die Informationen zu Zusammenhängen zwischen Proben innerhalb eines Datensatzes in Bezug auf die Zielgröße in einem *PLS*-Modell graphisch zu analysieren, ist das *Score-Diagramm*. Im Score Diagramm wird die größtmögliche Varianz der Daten durch den ersten Faktor beschrieben. Der zweite Faktor beschreibt die zweitgrößte Varianz in den Daten und wird senkrecht zu dem ersten Faktor dargestellt. Die darauffolgenden Hauptfaktoren werden auf gleiche Weise weiter im neuen Koordinatensystem senkrecht zu der vorherigen Hauptkomponente aufgestellt. Ein *Regressionsdiagramm* gibt eine schnelle Übersicht und Einschätzung der Regression. In dem Regressionsdiagramm werden die gemessenen Werte gegen die mit dem *PLS*-Modell berechneten Werte aufgetragen. Die Darstellung der *Regressionskoeffizienten* wird verwendet, um die Informationen über die Wichtigkeit eines Wellenlängenbereiches bei der Modellierung zu untersuchen. Die Regionen mit großen Koeffizientenbeträgen haben starken Einfluss auf das Regressionsmodell. Ein weiteres *Einfluss-Diagramm* wird zum graphischen Erkennen von Ausreißern verwendet. Im Diagramm werden Einfluss (*Leverage*) der Proben auf das Regressionsmodell und Restvarianz (*Residual-Variance*) der Proben nach der Berechnung mit einer bestimmten Anzahl an *PLS*-Hauptfaktoren dargestellt. [Kessler 2014, Kessler 2007, Krapf 2015]

c) Datenvorbehandlung bei Spektren

Neben der Überlappung der Absorptionsbanden tragen verschiedene störende Einflüsse zusätzlich zur Komplexität der NIR-Spektren bei. Die Hauptursachen der unerwünschten Effekte sind auf die geräteabhängige Einflüsse und die Probenbeschaffenheit zurückzuführen. Sie machen sich im Spektrum meistens durch ein hohes Signalrauschen und die Basislinienverschiebung bemerkbar. Durch geeignete Methoden der Datenvorbehandlung können unterschiedliche Informationen im Spektrum verstärkt und störende Effekte minimiert werden, was die Auswertung der spektralen Daten mittels der multivariaten Datenanalyse vereinfacht.

Die modernen Auswerteprogramme bieten eine Vielzahl an Datenvorbehandlungsmethoden. In dieser Arbeit finden folgende Methoden der Datenvorbehandlung die meiste Anwendung.

- *SNV* (Standard Normal Variate Transformation)
- *EMSC* (Extended Multiplicative Signal Correction)
- Erste und zweite Ableitung nach *Savitzky-Golay*

Die Methoden können getrennt oder in Kombination angewendet werden. Die Wahl der geeigneten Methoden hängt von Art der Störeffekte ab. Dabei hat die Reihenfolge der Vorbehandlungen Einfluss auf das Ergebnis. [Kessler 2006, Krapf 2015]

Bei der Ableitung nach *Savitzky-Golay* handelt es sich um eine Polynomglättung mit anschließender Ableitung der entwickelten Polynomfunktion. Die Glättung des gemessenen Spektrums erfolgt durch die Annäherung einer Polynomfunktion n -ten Grades über eine durch den Anwender vorgegebene Anzahl von Datenpunkten. Der geglättete Wert in der Mitte des Intervalls ersetzt den Spektrenwert. Danach verschiebt sich das Intervall einen Datenpunkt im Spektrum weiter und die Polynomfunktion wird neu bestimmt. Dies wird solange wiederholt, bis für jeden Spektrenwert ein geglätteter Wert bestimmt wurde. Anschließend wird die Polynomfunktion, die das neue geglättete Spektrum beschreibt, differenziert.

Bei der ersten Ableitung werden die Maxima im Originalspektrum zu Nullstellen und die Wendepunkte zu Maxima. Bei der zweiten Ableitung werden die ursprünglichen Maxima zu Minima. Durch die erste Ableitung können überlagerte Absorptionsbanden getrennt und Basislinienverschiebung (konstanter Offset) korrigiert werden. Mit der zweiten Ableitung kann zusätzlich eine Steigung (linearer Offset) der Spektren eliminiert werden.

Bei der Verwendung der Ableitung als Datenvorbehandlung werden spektrale Informationen hervorgehoben und die Feinstrukturen sichtbar gemacht, wobei das Rauschen ebenfalls verstärkt wird. Es geht jedoch die ursprüngliche Form des Spektrums verloren, was für die nachfolgende Auswertung nachteilig ist. [Kessler 2006, Kessler 2007]

Insbesondere bei der Messung in diffuser Reflexion werden chemische Informationen in den Spektren häufig durch die auftretenden Streueffekte überdeckt. Die Streuung ist auf die inhomogene Verteilung der Teilchen (Streuzentren) in der Probe zurückzuführen und hängt von den physikalischen Eigenschaften der Probe ab. [Kessler 2007] Die gängigsten Methoden der Datenvorbehandlung zur Korrektur der Streueinflüsse im Spektrum sind die multiplikative Signalkorrektur *EMSC* (Extended Multiplicative Signal Correction) und die Standardisierung der Spektren *SNV* (Standard Normal Variate Transformation). Bei der *SNV*-Korrektur erfolgt die Transformation des Spektrums durch die Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Absorptionswerte des gesamten Spektrums. Bei der *EMSC*-Korrektur werden die aufgenommenen Spektren auf ein Mittelwertspektrum, das die mittlere Streuung und Basislinienverschiebung unter Berücksichtigung von deren Wellenlängenabhängigkeit darstellt, angepasst. Mit diesen Methoden lassen sich die wellenlängenabhängigen Streueffekte in den Spektren von den chemischen Informationen abtrennen. [Kessler 2007]

Näheres zur Datenvorbehandlung sowie zu den Vor- und Nachteilen ausgewählter Methoden der Datenvorverarbeitung lässt sich bei Kessler finden. [Kessler 2006, Kessler 2007]

4. MATERIAL UND METHODEN

In diesem Kapitel werden alle verwendeten Materialien und Methoden, die zur Bearbeitung der Fragestellung verwendet wurden, hinsichtlich ihrer Beschaffenheit und Ausführung beschrieben. Da diese Arbeit aus einem Industriekooperationsprojekt heraus entstanden ist, liegt ihr Schwerpunkt auf anwendungsbezogener Forschung. In einigen Fällen können keine genauen Angaben zur Zusammensetzung des Melamin-Formaldehyd-Harzes, der Additive sowie der Hilfsstoffe gemacht werden, da ansonsten Rezepturen von Verkaufsprodukten des Partnerunternehmens aufgedeckt würden.

4.1 NIR-Messsystem

Die NIR-Messung an der Produktionslinie wurde mit dem Messsystem *DA 7400* der Firma *Perten Instruments* durchgeführt. Die Besonderheit dieses Gerätes liegt in der Verwendung eines 10 m langen Lichtleiterglasfaskabels. Dieses Glasfaskabel verbindet den Messkopf, in dem sich eine Lichtquelle und einen Reflexionslichtsensor befinden mit dem Spektrometer. In der Abbildung 4.1 ist das Messsystem *DA 7400* gezeigt.



Abbildung 4.1: DA 7400 NIR-Messsystem

Als Lichtquelle wird eine Halogenlampe mit 45 W bei 6,6 A verwendet, die in einem Wellenlängenbereich von 360 – 2500 nm Strahlung emittiert. Den Hauptteil des NIR-Messsystems bildet das Spektrometer *NIR256L-1.7T1* der Firma *Control Development*. Mit diesem Spektrometer lässt sich einen Wellenlängenbereich von 950 – 1650 nm abdecken. Weitere Informationen zum Spektrometer und der Messoptik lassen sich aus der Tabelle 4.1 entnehmen.

Tabelle 4.1: Spektrometer und Messoptik [Perten Instruments]

| | |
|--------------------------|---|
| Wellenlängenbereich: | 950 – 1650 nm |
| Auflösungsvermögen: | 5 nm |
| Wellenlängenrichtigkeit: | besser als 0,05 nm |
| Detektortyp: | InGaAs-Diodenzeile |
| Anzahl der Scans: | ca. 15 Spektren/Sekunde |
| Referenzmessung: | <i>Spektral</i> on® (DA 7400), automatische Messung |

*Die Proben werden in diffuser Reflexion gemessen

Die Bedienung des Messsystems und die Abspeicherung der gemessenen spektroskopischen Daten erfolgt mit Hilfe der Software *Process Plus* der Firma *Perten Instruments*. Diese Software ermöglicht eine Einstellung der verschiedenen Messparameter sowie eine automatische Referenzmessung. So werden durch die Anpassung der Mahalanobins-Distanz an ein bestimmtes Kalibrationsmodell nur diejenigen Spektren, die von den Proben stammen, zur Messung zu verwendet. Des Weiteren ermöglicht diese Software durch Verwendung mehrerer Kalibrationsmodelle eine parallele Darstellung mehrerer Messwerte aus einem aufgenommenen NIR-Spektrum. Die chemometrische Auswertung der aufgenommenen NIR-Spektren, sowie das Erstellen der Kalibrationsmodelle erfolgten mit der Software *The Unscrambler 10.3* von *Camo* und *Simca-P* von *Umetrics*.

4.2 Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage

a) Aufnahme der NIR-Spektren für das Kalibrationsmodell (Grundierung)

Die Herstellung der Referenzproben erfolgt an der in dem Kapitel 3.2 beschriebenen Druckanlage. Als Trägerplatten werden 8 mm dicke HDF-Platten der Eigenproduktion verwendet. Die Aufnahme der NIR-Spektren für die Kalibrierung erfolgt durch das Vermessen der Referenzproben mit bekannter Auftragsmenge mit dem NIR-Messsystem *DA 7400* und wird wie folgt durchgeführt: Zunächst wird eine geschliffene Probeplatte (65 cm × 50 cm) im ersten Auftragswerk an der im Kapitel 3.2.b.2 beschriebenen Druckanlage mit Melamin-Formaldehyd-Harz (Walzgrund) beschichtet und im Konvektionstrockner getrocknet. Danach wird sie mit circa 5 g/m² Grundierung an der Druckanlage mittels Auftragswalze von oben beschichtet. Die Bestimmung der Auftragsmenge erfolgt durch Auswiegen der HDF-Platte vor und nach dem Beschichten. Danach wird die Grundierung durch die Heißlufttrockner der Anlage bei 190 °C 7 Sekunden lang getrocknet und anschließend mit dem NIR-Spektro-

meter vermessen. Dabei werden die Referenzplatten per Hand kreisförmig unter dem Messkopf bewegt. Die Aufnahme der Spektren erfolgt nach dem letzten Trocknen der Grundierung, weil die Grundierschicht aus vier einzelnen Aufträgen besteht, die zwischen den Aufträgen getrocknet werden. In der Abbildung 4.2 ist der Versuchsaufbau für die Messung der Referenzproben gezeigt.



Abbildung 4.2: Kalibrierung der in-Line Messung, Grundierung

Der Abstand zwischen dem Messkopf und der Probe beträgt 22,5 cm. Die Messung wird manuell gestartet und dauert 10 Sekunden. Nach dem Vermessen erfolgt ein nächster Auftrag der Grundierung mit nachfolgender Trocknung und Vermessung der Beschichtung unter dem NIR-Messsystem. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis eine Gesamtmenge der Grundierung von mindestens 35 g/m² erreicht ist. Auf diese Weise werden mehrere Referenzproben von unterschiedlichen Plattenstärken vermessen. Aus den Referenzspektren wird ein Kalibrationsmodell erstellt, welches zur Bestimmung der Auftragsmenge einer unbekannten Probe genutzt werden kann.

b) In-Line Messung der Weißauftragsmenge im Prozess

Für die Messung der Weißauftragsmenge im Prozess wird das NIR-Messsystem DA 7400 direkt an der Druckanlage vor dem Primerauftragswerk hinter dem letzten Weißauftragswerk nach dem Konvektionstrockner aufgebaut (Abbildung 4.3).

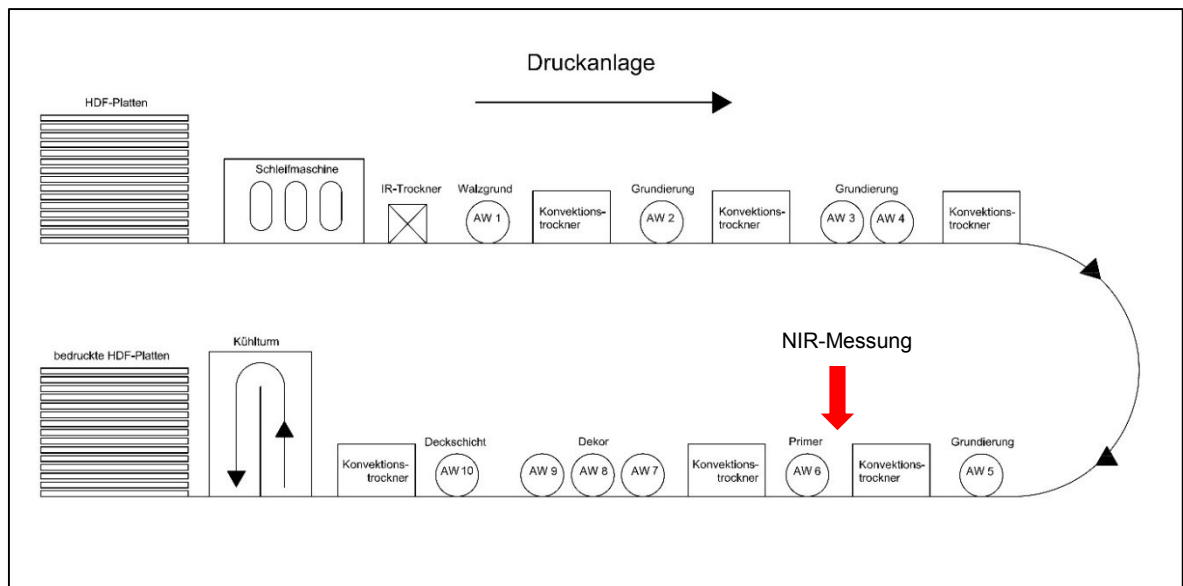


Abbildung 4.3: In-Line-Auftragsmengenmessung der Grundierung an der Druckanlage

Der Messkopf wird in einer Höhe von 22,5 cm über dem Transportband installiert. Aus Platzgründen muss der Messkopf dicht am Trockner aufgebaut werden. Aufgrund der hohen Temperaturen von 70 °C an der Messstelle wird der Messkopf und das Glasfaserkabel mit einem geeigneten Dämmmaterial und Aluminiumklebeband isoliert (Abbildung 4.4). (Die durch der Hersteller vorgeschriebene Umgebungstemperatur für den Detektor liegt bei maximal 40 °C. Die NIR-Messung läuft kontinuierlich. Pro Sekunde werden 15 NIR-Spektren aufgenommen. Durch das Bewegen des Detektors quer zur Produktionsrichtung ist es auch möglich über die gesamte Produktionsbreite die Weißauftragsmenge zu messen. Die graphische Darstellung der ermittelten Auftragsmenge aus den In-Line gemessenen NIR-Spektren erfolgt mit Hilfe der Analyse-Software *Process Plus* am Bedienerplatz der Anlage.



Abbildung 4.4: In-Line-Auftragsmengenmessung der Grundierung an der Druckanlage

4.3 Bestimmung der gesamten Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie

a) Erstellen eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Harzauftragsmenge

Die Vorbereitung der Kalibrierproben erfolgt direkt an der im Kapitel 3.2.b.2 beschriebenen Flüssiglinie und wird wie folgt durchgeführt. Aus einer (an der Druckanlage) bedruckten 6, 7 oder 8 mm dicken HDF-Platte werden mehrere 50 cm × 50 cm Proben angefertigt. Die Rückseite und Kanten der Proben werden mit Aluminiumklebeband versiegelt, um den Feuchteverlust beim Trocknen zu hindern. Eine Probe wird mittels einer Auftragswalze mit einer Harzlösung von oben beschichtet. Zum Beschichten der Proben wird die Rezeptur des zweiten Auftragswerkes verwendet. Diese Vorgehensweise liefert einen Aufbau, der dem Gesamtaufbau der Beschichtung an der Anlage ähnelt. Die Bestimmung der Auftragsmenge erfolgt durch Auswiegen vor und nach dem Beschichten der Proben. Danach wird die Probe in einem Konvektionstrockner bei 190 °C 15 Sekunden getrocknet und anschließend mit dem NIR-Spektrometer vermessen. Das Vermessen der Kalibrierproben erfolgt mit dem NIR-Messsystem *DA 7400*. Die Messung wird manuell gestartet und dauert 10 s. Dabei werden die Referenzplatten per Hand kreisförmig unter dem Messkopf bewegt. Jede Probe wird zweimal vermessen. Der Abstand zwischen der Probe und dem Messkopf beträgt 22,5 cm. In der Abbildung 4.5 ist der Versuchsaufbau für die Messung der Referenzproben gezeigt.

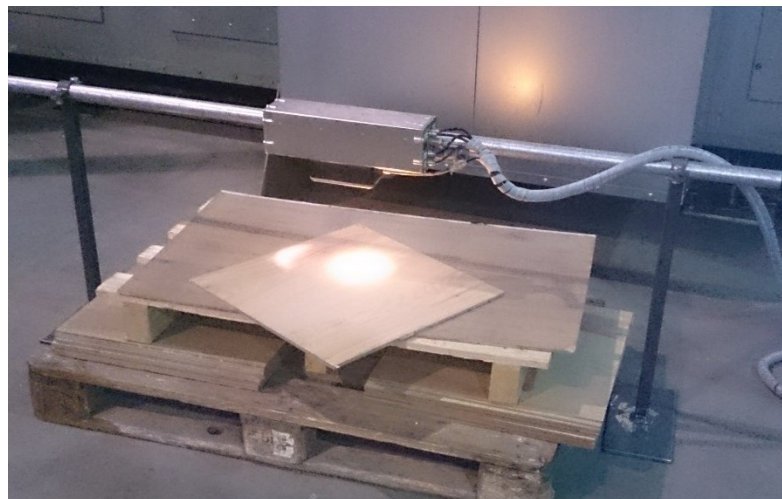


Abbildung 4.5: Vermessen der Referenzproben an der Flüssiglinie für In-Line-Messung des Harzauftrages

Nach dem Vermessen erfolgt der nächste Auftrag der Beschichtung mit nachfolgender Trocknung und NIR-Messung. Die Temperatur der Proben liegt während der Aufnahme der NIR-Spektren zwischen 40 °C und 70 °C.

Durch die Variation der Auftragsmenge wird eine Kalibrierung über einen weiten Bereich der Auftragsmenge von 30 g/m² bis 145 g/m² erreicht. Auf diese Weise werden mehrere Referenzproben mit verschiedenen Dekoren an unterschiedlichen Tagen vermessen.

b) In-Line Messung der Auftragsmenge des Harzes an der Flüssiglinie

Nach dem Erstellen eines geeigneten Kalibrationsmodells wird mit der In-Line-Messung der gesamten Harzauftragsmenge direkt an der Fertigungslinie begonnen. Das Messsystem wird direkt an der im Kap. 3.2.b.2 beschriebenen Fertigungslinie, hinter dem letzten Trockner wie in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.7 gezeigt, aufgebaut.

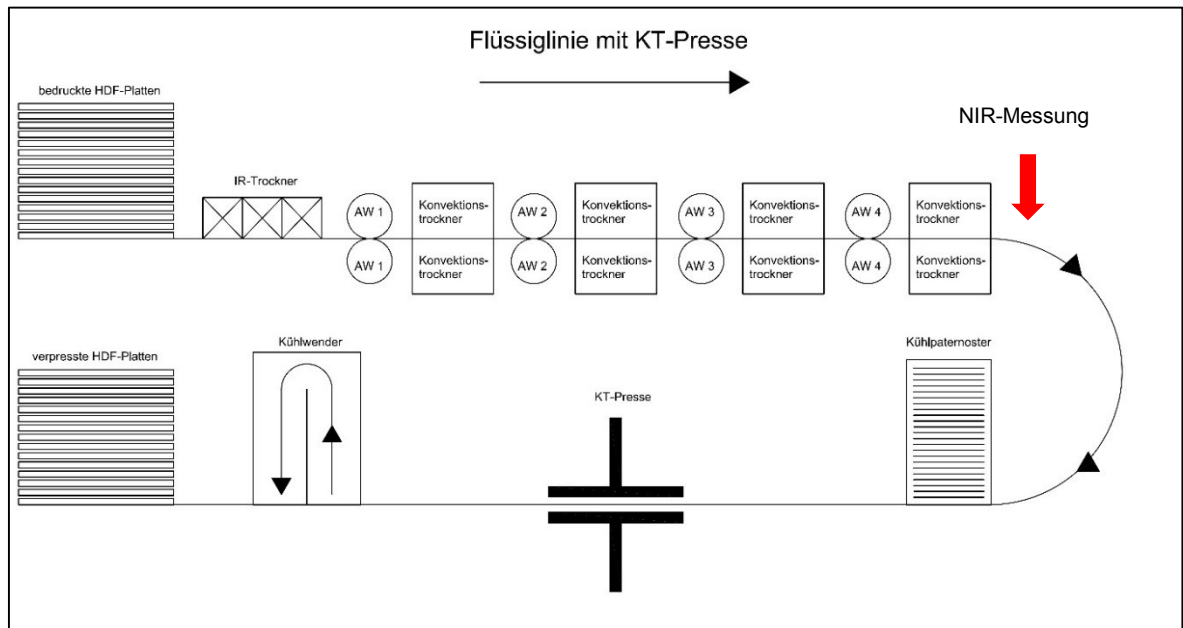


Abbildung 4.6: In-Line Messung mit dem DA 7400 NIR-Messsystem an der Flüssiglinie

Die Temperatur der beschichteten HDF-Platten nach dem letzten Trockner liegt bei circa 70 °C. Der Abstand zwischen dem Messkopf und dem Produkt beträgt 22,5 cm. Gemessen wird längs über eine Platte in einem 9 cm Korridor. Die Aufnahme der NIR-Spektren läuft kontinuierlich. Pro Sekunde werden 15 Spektren aufgenommen. Des Weiteren kann der Messkopf des NIR-Messsystems über die Plattenbreite traversieren bzw. bestimmte Bereiche analysieren. Die Messwerte werden mit Hilfe der Software *Process Plus* am Kontrollplatz der Beschichtungsanlage angezeigt.



Abbildung 4.7: in-Line Messung mit dem DA 7400 NIR-Messsystem an der Flüssiglinie

An dieser Stelle erfolgt die Messung eines weiteren Parameters, nämlich der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung, die in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben wird.

4.4 Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie

Die Bestimmung der Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung erfolgt nach *DIN EN 15468*. Die Prüfung bestimmt die Widerstandsfähigkeit der Verschleißschicht gegen Durchscheuern. Sie erfolgt mit Hilfe der Prüfvorrichtung *ABRASER 5151* der Firma *Taber® Industries*, die in der Abbildung 4.8 gezeigt wird.



Abbildung 4.8: Prüfvorrichtung ABRASER 5151, Taber® Industries

Aus der zu prüfenden Platte oder des Musters wird eine Probe 10 cm × 10 cm ausgeschnitten. Diese Probe wird in einer Prüfvorrichtung eingespannt, an der sich zwei schwenkbare Arme mit beweglichen Reibrollen und je ein Gewicht (500 g) befinden. Die Reibrollen sind mit normiertem Schleifpapier (*Taber S-42*) beklebt. Die eingespannte Probe rotiert unter den Reibrädern. Alle zweihundert Umdrehungen wird das Schleifpapier gewechselt. Jeweils nach 100 Umdrehungen wird der Verschleiß der Oberfläche geprüft. Die Prüfung ist beendet wenn in zwei Quadranten Durchriebflächen von jeweils mindesten 0,60 mm² Größe vorliegen und in einem dritten Quadranten eine Durchriebfläche von 0,60 mm² Größe sichtbar wird. Die bis zur Freilegung des Dekores notwendige Anzahl an Umdrehungen wird als Ergebnis angegeben. In der *DIN EN 15468* sind folgenden Abriebklassen abgestuft nach zunehmender Beanspruchung definiert:

| Abriebklasse | AC1 | AC2 | AC3 | AC4 | AC5 |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Anzahl der Umdrehungen | ≥ 900 | ≥ 1500 | ≥ 2000 | ≥ 4000 | ≥ 6000 |

Für die private Nutzung im Wohnbereich zum Beispiel im Wohnzimmer mit normaler Benutzung wird normalerweise Laminatfußboden mit der Abriebklasse AC 3 verwendet.

a) Untersuchung der Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung

Als Vorbereitung auf die Erstellung eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Abriebfestigkeit wird zunächst die räumliche Verteilung der Abriebfestigkeit auf einer Platte untersucht. Für die Untersuchung wird eine HDF-Platte (280 cm × 207 cm) nach dem Pressvorgang der laufenden Produktion entnommen. Diese Platte wird in 35 gleich große 40 cm × 40 cm Muster geteilt. Aus der Mitte jedes Musters wird eine Probe 10 cm × 10 cm für die Prüfung der Abriebfestigkeit ausgeschnitten. Die Untersuchung der Abriebfestigkeit erfolgte an zwei 8 mm HDF-Platten mit unterschiedlichen Dekoren an verschiedenen Tagen.

b) Erstellen eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie.

Die Kalibrierung für die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgt durch Aufnahme der NIR-Spektren von einer beschichteten aber noch nicht verpressten Trägerplatte, die nach dem Pressvorgang auf die Abriebfestigkeit geprüft wird. Die Aufnahme der NIR-Spektren findet in der laufenden Produktion hinter dem letzten Trockner statt, an der gleichen Stellen, an der auch die Harzauftragsmenge gemessen wird (Kapitel 4.3.b). Nach der Messung werden die Platten bei 200 °C, 40 bar und 8 Sekunden lang in der KT-Presse gepresst. Dabei wird die

Schutzschicht vollständig ausgehärtet. Danach wird eine Platte dem Produktionsprozess entnommen. Nach Abkühlen der Platte werden drei 10 cm × 10 cm Proben für die Prüfung der Abriebfestigkeit genommen. Die Probenahme erfolgt in der vorderen Hälfte der Platte an den Stellen, an denen die NIR-Spektren aufgenommen wurden. Die Abbildung 4.9 zeigt eine schematische Darstellung der Probennahme zur Prüfung der Abriebfestigkeit.

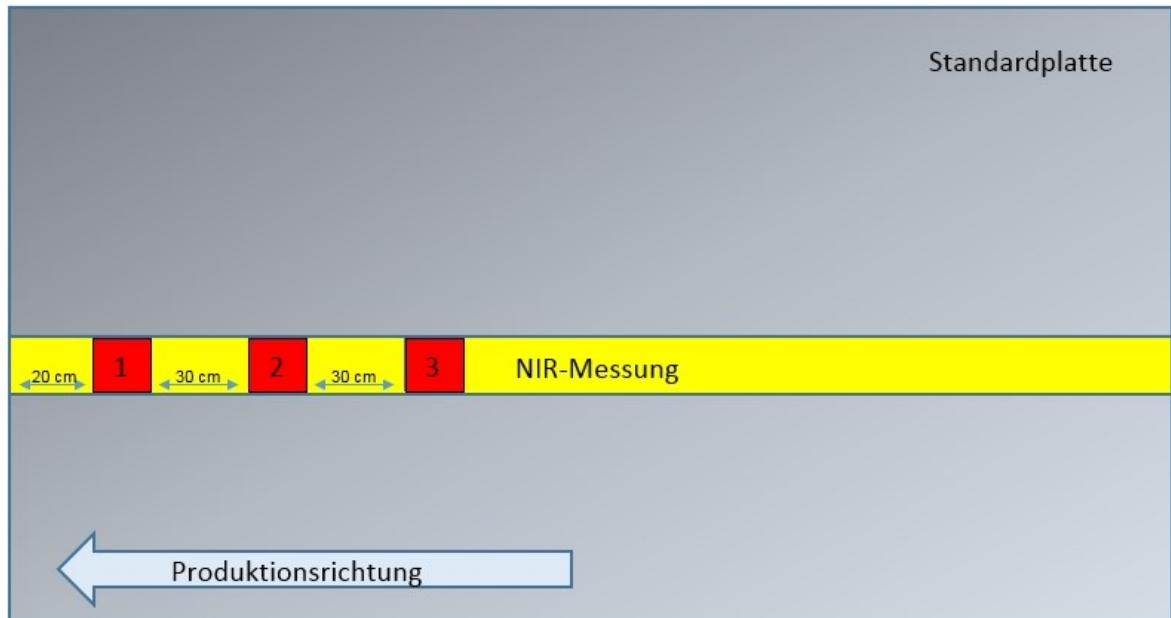


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Probennahme für Prüfung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung

Aus den Prüfergebnissen des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung wird ein Mittelwert gebildet und dem aufgenommenen Spektrum der Platte zugeordnet. Auf diese Weise werden mehrere Referenzspektren von beschichteten Platten mit unterschiedlichen Dekoren aufgenommen. Aus den aufgenommenen Spektren und den dazugehörigen Ergebnis der Prüfung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung wird ein Kalibrationsmodell für die Messung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung von dem Aushärten der Beschichtung (bevor die Beschichtung ausgehärtet wird) erstellt.

c) In-Line Messung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie im Prozess

An der Flüssiglinie wird die Beständigkeit gegenüber Abriebbeanspruchung zwischen den letzten Trocknern und der KT-Pressen mit dem NIR-Messsystem DA 7400 In-Line gemessen (Abbildung 4.7). Gemessen wird die vorgetrocknete Beschichtung. Damit kann noch vor dem Aushärten eine Vorhersage über die Abriebfestigkeit der ausgehärteten Schutzschicht gemacht werden.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die im Hinblick auf diese Arbeit durchgeführten Versuche ausgewertet. Dabei wird die Vorgehensweise bei den einzelnen Versuchen erläutert sowie die Ergebnisse dargestellt und interpretiert.

5.1 NIR-Spektren einzelner Schichten

An dieser Stelle sollen die NIR-Spektren der einzelnen Aufträge bei der Flüssigbeschichtung auf der HDF-Platte erläutert werden. Die Abbildung 5.1 zeigt die NIR-Spektren folgender Proben:

- unbeschichtete HDF-Platte,
- nach dem vierten Auftrag der Grundierung,
- nach dem vierten Overlay-Auftrag (Dekor 4177)
- nach der Aushärtung (Dekor 4177)

Für die Aufnahmen der NIR-Spektren wurden die Probeplatten direkt nach einem gewünschten Schichtauftrag der laufenden Produktion entnommen und mit dem NIR-Messgerät DA 7400 vermessen. Die Abbildungen der verschiedenen Dekore sind im Anhang unter Dekore dargestellt.

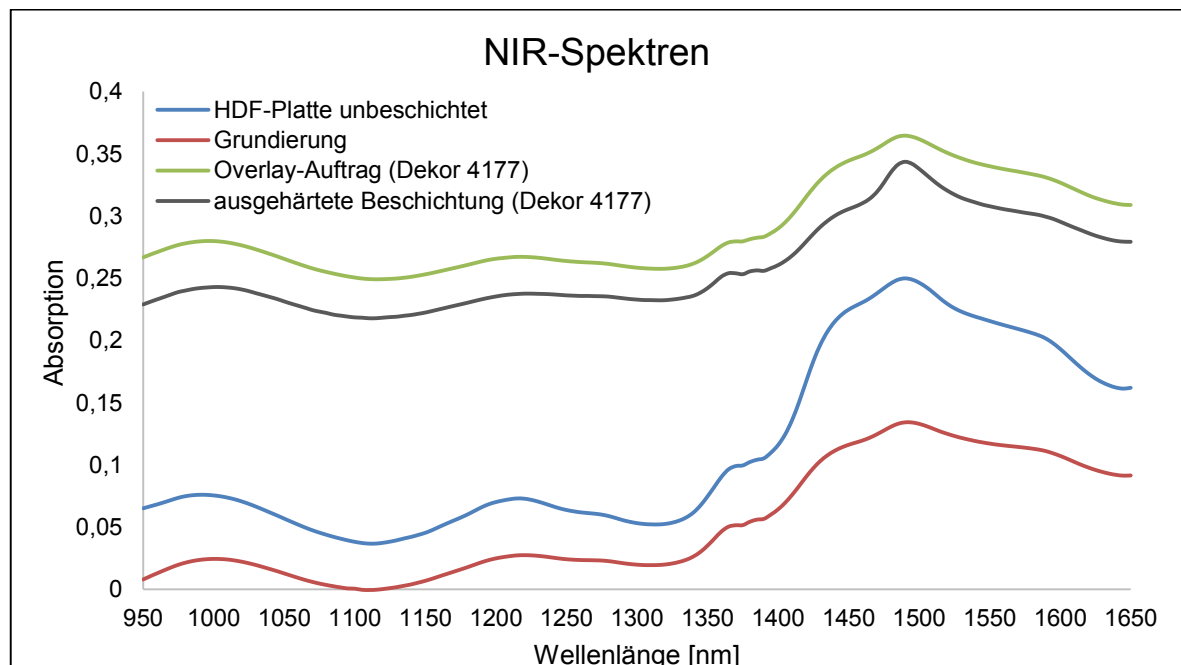


Abbildung 5.1: NIR-Spektren einzelner Aufträge auf der HDF-Platte

Die aufgenommenen NIR-Spektren der einzelnen Aufträge zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einer breiten Absorptionsbande bei 1490 nm. Den Hauptunterschied der Spektren macht die Höhe der Basislinie aus. Die Verschiebung der Basislinie ist auf die Farbe der Beschichtung und die Oberflächenbeschaffenheit der Proben zurückzuführen. So zeigt das Spektrum

der weiß grundierten Probe die niedrigsten Absorptionswerte. Das Spektrum der ausgehärteten Beschichtung mit einer glatten Oberflächenstruktur zeigt niedrigere Absorptionswerte als das Spektrum der nicht ausgehärteten Probe nach dem vierten Overlay-Auftrag mit einer rauen Oberfläche. Dies ist auf den hohen Anteil der spekularen Reflexion des Lichtes an der glatten Oberfläche zurück zu führen. Eine starke Überlappung der einzelnen Absorptionsbanden macht ihre Zuordnung sehr schwierig. Für die Interpretation der NIR-Spektren der einzelnen Aufträge wird die zweite Ableitung (nach *Savitzky-Golay* mit 7 Datenpunkten pro Intervall) gebildet. Dabei werden die Maxima der überlagerten Banden voneinander getrennt und sie erscheinen als Minima der abgeleiteten Spektren. Die Abbildung 5.2 zeigt die NIR-Spektren der einzelnen Aufträge nach der zweiten Ableitung.

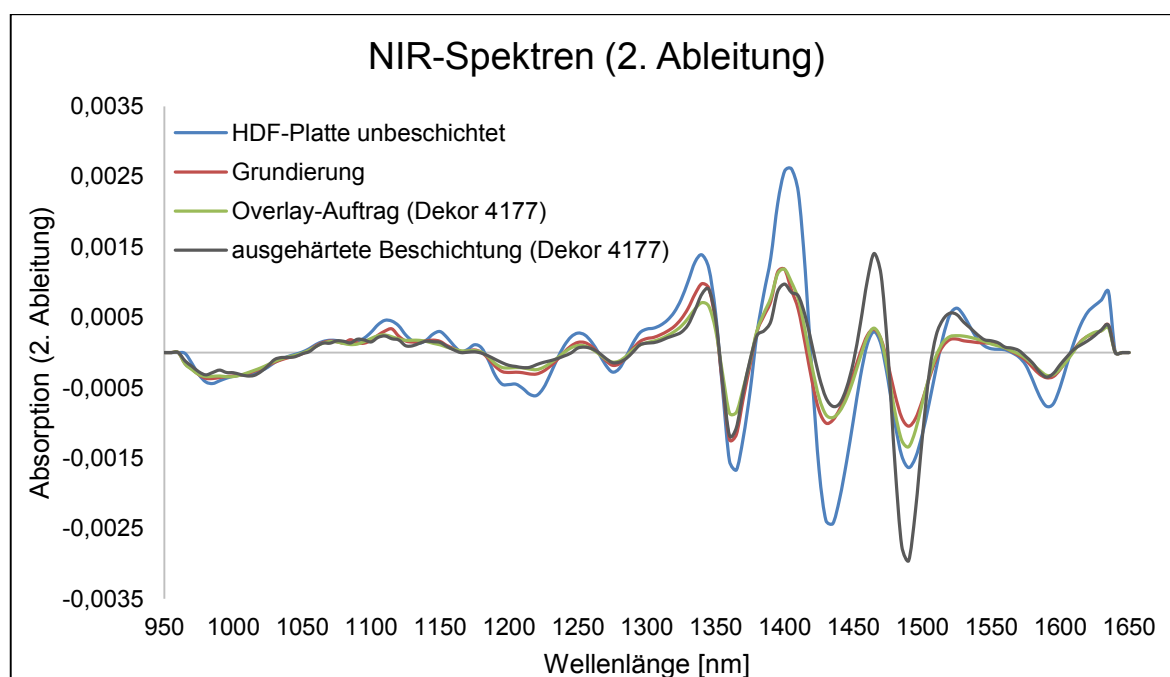


Abbildung 5.2: Zweite Ableitung der NIR-Spektren einzelner Aufträge auf einer HDF-Platte

Für die Interpretation der NIR-Spektren nach den einzelnen Aufträgen werden zusätzlich Proben der flüssigen Grundierung und des flüssigen MF-Harz (Overlay) mit dem NIR-Labormessgerät vermessen. Die flüssigen Proben wurden direkt aus den Auftragsbehältern genommen. Die Abbildung 5.3 zeigt die aufgenommenen NIR-Spektren inklusive zweite Ableitung von den flüssigen Proben der Grundierung und MF-Harzes.

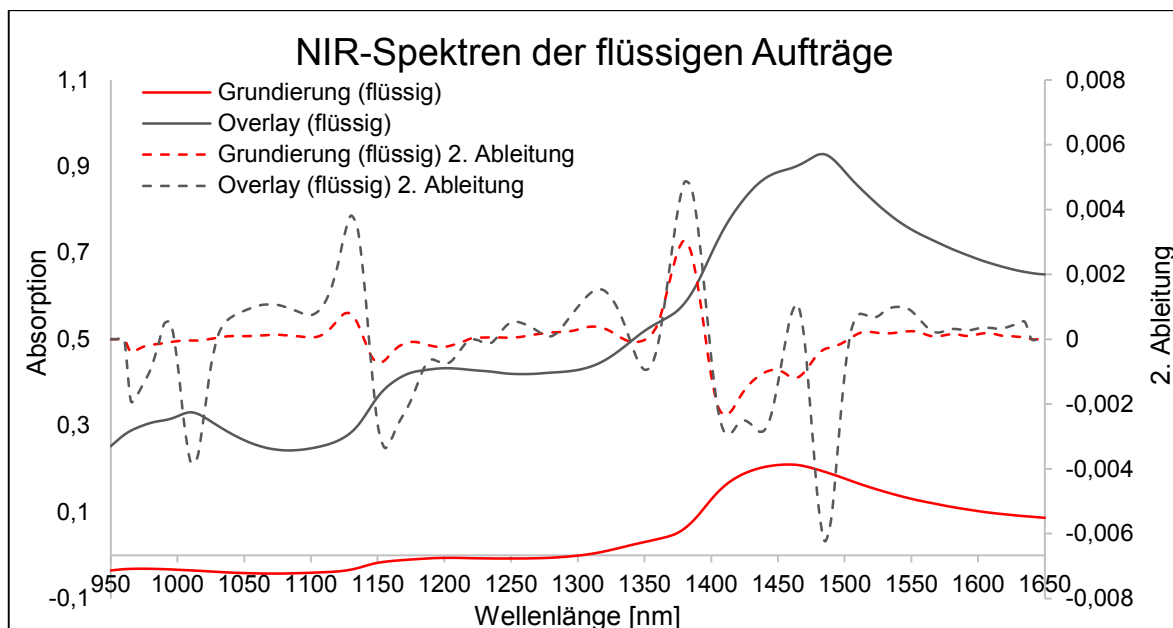


Abbildung 5.3: NIR-Spektren und 2. Ableitung der flüssigen Aufträge

Wie die Abbildungen 5.1 – 5.3 zeigen, weisen die NIR-Spektren der einzelnen Aufträge eine deutliche breite Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei 1490 nm auf. Diese Bande entspricht der ersten Oberschwingung von N-H-Bindungen des Melamin-Formaldehyd-Harzes und der ersten Oberschwingung der O-H-Bindung der Cellulose aus den Holzfasern. Bei 1435 nm ist eine erste Oberschwingung der O-H-Bindung des Wassers erkennbar. Die Absorptionsbande bei 1590 nm entspricht der 1. Oberschwingung der O-H-Gruppen von Cellulose der Holzfaser. Wegen der Überlappung der drei genannten Absorptionsbanden erscheint die Wasserbande als linke Schulter und die Cellulose-Bande als rechte Schulter der breiten Bande. Des Weiteren erkennt man eine Absorptionsbande bei 1365 nm. Diese Bande wird der 1. Kombinationsoberschwingung der C-H-Bindungen zugeordnet. Die zwei breiten Absorptionsbanden bei 1010 nm und 1210 nm entsprechen der 2. Oberschwingungen der N-H-Bindungen (1010 nm) und C-H-Bindungen (1210 nm).

Die Zuordnung der signifikanten Absorptionsbanden ist in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. [Kasprzyk 2001, Henriques 2012, Kumar 2011, Schwanninger 2011]

Tabelle 5.1: Zuordnung der Absorptionsbanden eine mit MF-Harz beschichteten HDF-Platte

| Wellenlänge [nm] | Wellenzahl [cm ⁻¹] | Absorptionsbande |
|---------------------|-----------------------------------|--|
| 1010 | 9900 | 2. Oberschwingung der N-H-Bindung, MF-Harz |
| 1210 | 8264 | 2. Oberschwingung der C-H-Bindungen |
| 1365 | 7326 | 1. Kombinationsoberschwingung der C-H-Bindungen |
| 1435 | 6968 | 1. Oberschwingung der O-H-Bindung, H ₂ O |
| 1490 | 6711 | 1. Oberschwingung der N-H-Bindungen, MF-Harz 1. Oberschwingung der O-H-Bindung, Cellulose (Holzfaser) |
| 1590 | 6289 | 1. Oberschwingung der O-H-Gruppen, Cellulose (Holzfaser) |

Nach der Zuordnung der Absorptionsbanden erkennt man, dass die NIR-Spektren der einzelnen Schichten durch die Absorption der Trägerplatte beeinflusst werden. So zeigen die Spektren der Grundierung und Overlay-Auftrages eine Absorptionsbande bei 1590 nm obwohl die flüssigen Proben keine Absorptionbande bei dieser Wellenlänge aufweisen.

5.2 Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage

Für die Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung werden zunächst mehrere Regressionsmodelle aus den aufgenommenen Kalibrierspektren unter Anwendung passender Vorbehandlungsmethoden entwickelt, um möglichen Störeffekte aus den Spektren zu beseitigen. Bei der Modellentwicklung wird ein für geeignet befundenes Modell optimiert und anschließend für die Prozessüberwachung an der Druckanlage getestet.

a) Erstellen eines Kalibrationsmodells für die Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage

Das Vermessen der Referenzproben für die Entwicklung eines *PLS*-Modells erfolgt wie im Kapitel 4.2.a beschrieben, in zwei Durchläufen. Dabei wird wie auch bei der Produktion Grundierung von zwei verschiedenen Herstellern (*Hartmann* und *DLH*) verwendet. Beim ersten Durchlauf werden 9 Kalibrierreihen mit der Grundierung von *Hartmann* und beim zweiten unter gleichen Bedingungen weitere 10 Reihen mit der Grundierung von *DLH* vermessen. Insgesamt werden 198 NIR-Spektren von 19 Kalibrierreihen in einem Bereich zwi-

schen 0-43 g/m² aufgenommen. Der Mittelwert der gesamten Auftragsmenge der Grundierung bei der Produktion liegt bei 23 g/m² ± 2 g/m². Die Abbildung 5.4 zeigt die aufgenommenen NIR-Spektren einer Kalibrierreihe (2. Durchgang, 8. Reihe).

Wie die Abbildung 5.4 zeigt, ist eine unterschiedliche Auftragsmenge der Grundierung insbesondere an der Intensität der breiten Absorptionsbande bei 1490 nm und an der Verschiebung der Basislinie der NIR-Spektren erkennbar, ansonsten erkennt man kaum Unterschiede in der Formen der NIR-Spektren. Dieses Verhalten wird bei allen aufgenommenen Kalibrierreihen festgestellt.

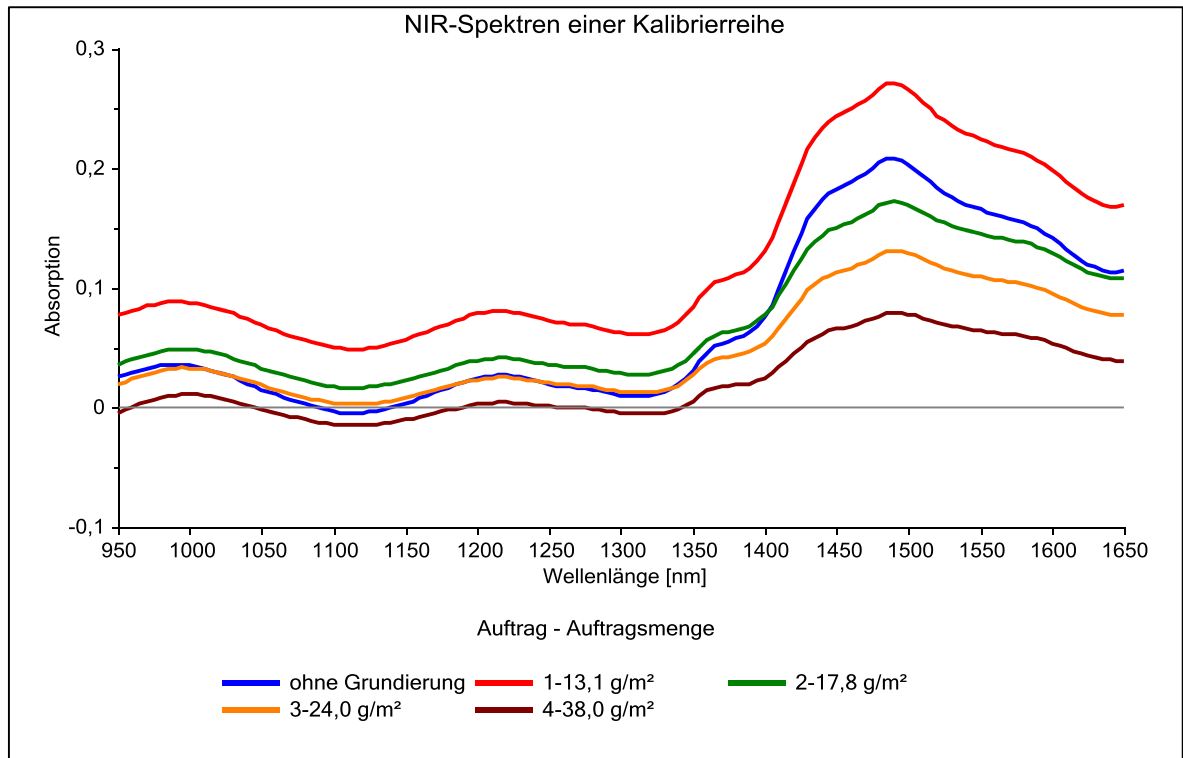


Abbildung 5.4: NIR-Spektren einer Kalibrierreihe (2. Durchgang, 8. Reihe)

Zur Eliminierung des störenden Basislinienseffektes aus den Spektren werden die Datenvorbehandlungen *EMSC*, die erste Ableitung mit anschließender *SNV*-Korrektur und die zweite Ableitung an den Spektren durchgeführt. Die erste und zweite Ableitung erfolgt nach *Savitzky-Golay* mit 11 Glättungspunkten. Die Abbildungen 5.5 – 5.8 zeigen die vorbehandelten NIR-Spektren der Referenzproben.

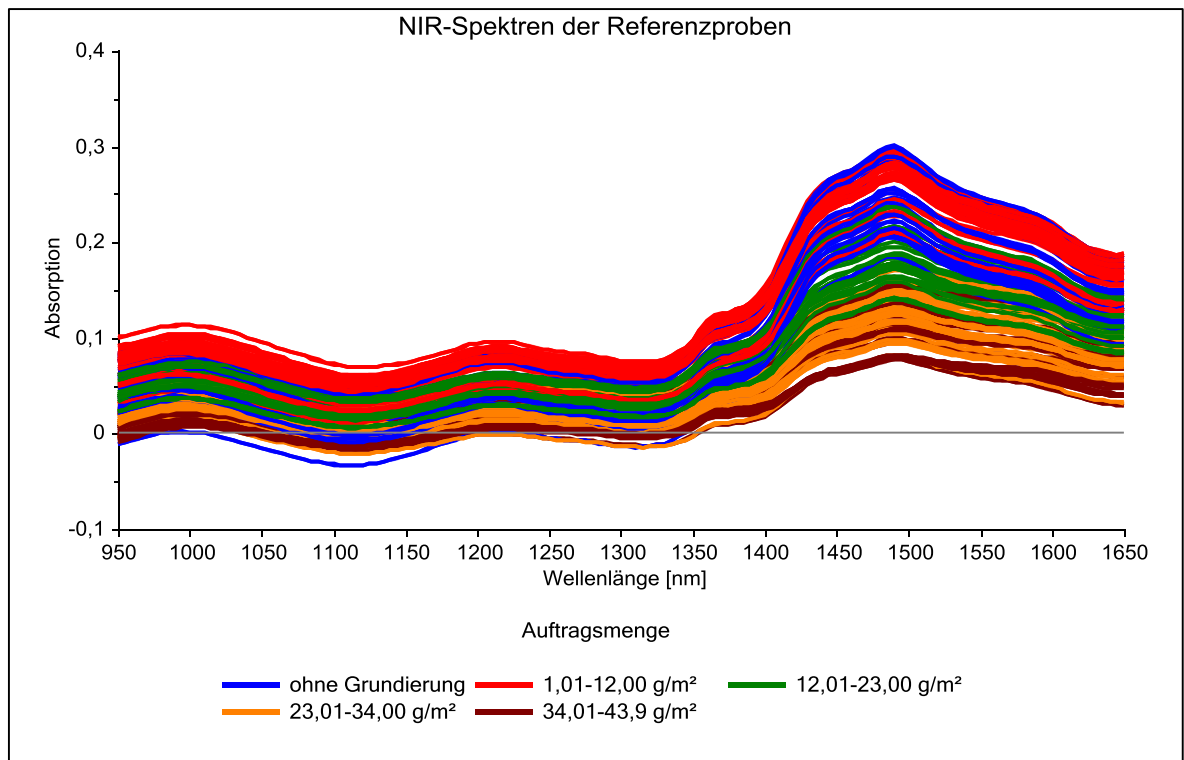


Abbildung 5.5: Originalspektren der Referenzproben (Grundierung)

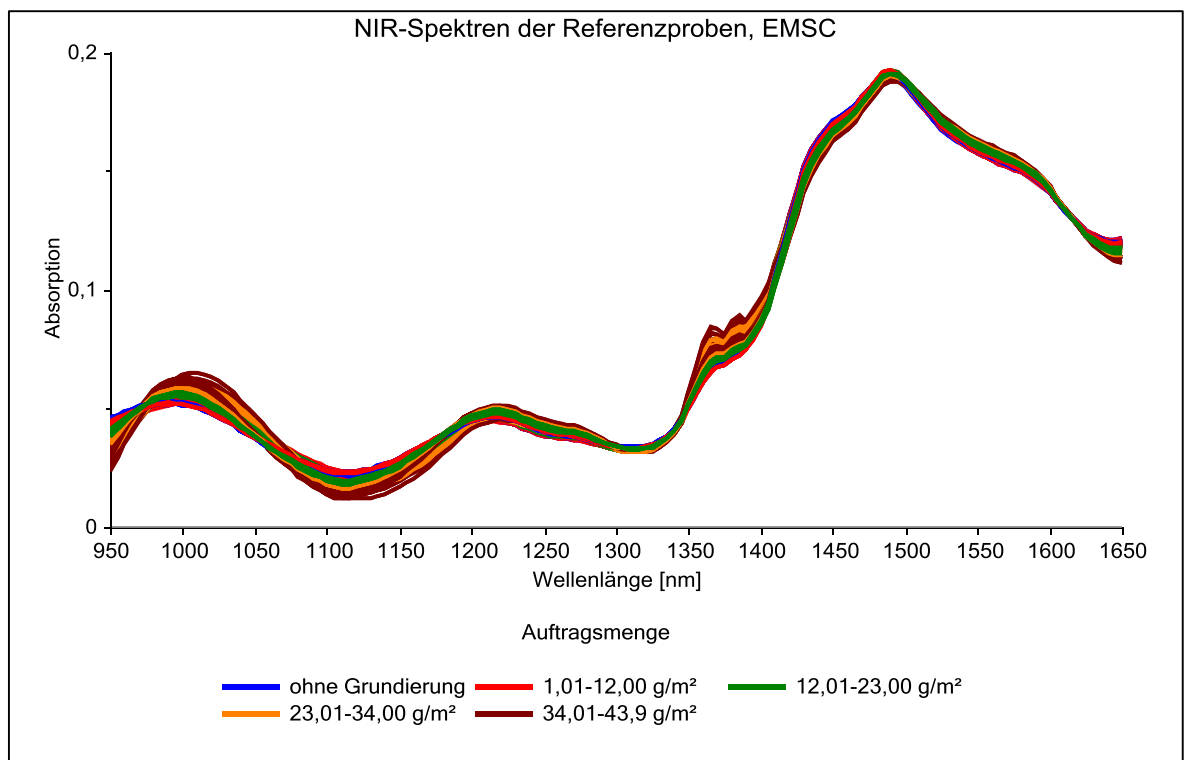


Abbildung 5.6: EMSC korrigierten NIR-Spektren der Referenzproben (Grundierung)

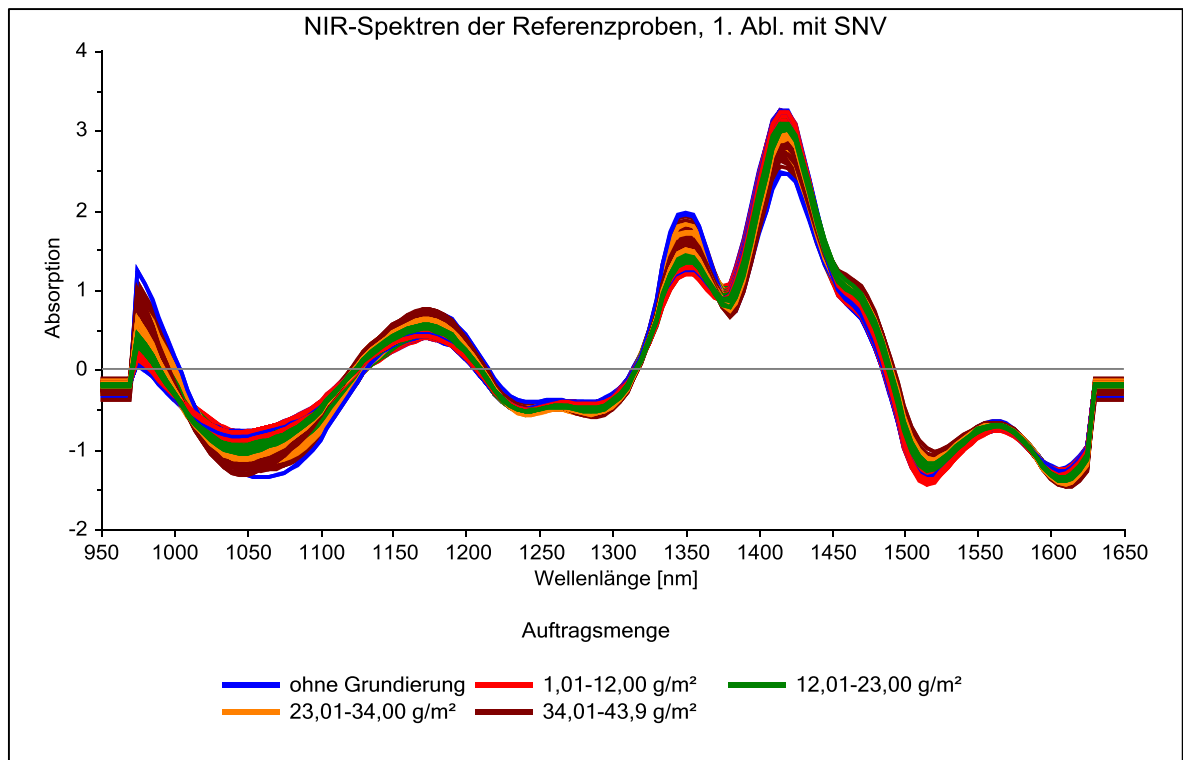


Abbildung 5.7: NIR-Spektren der Referenzproben (Grundierung) nach der 1. Ableitung mit SNV

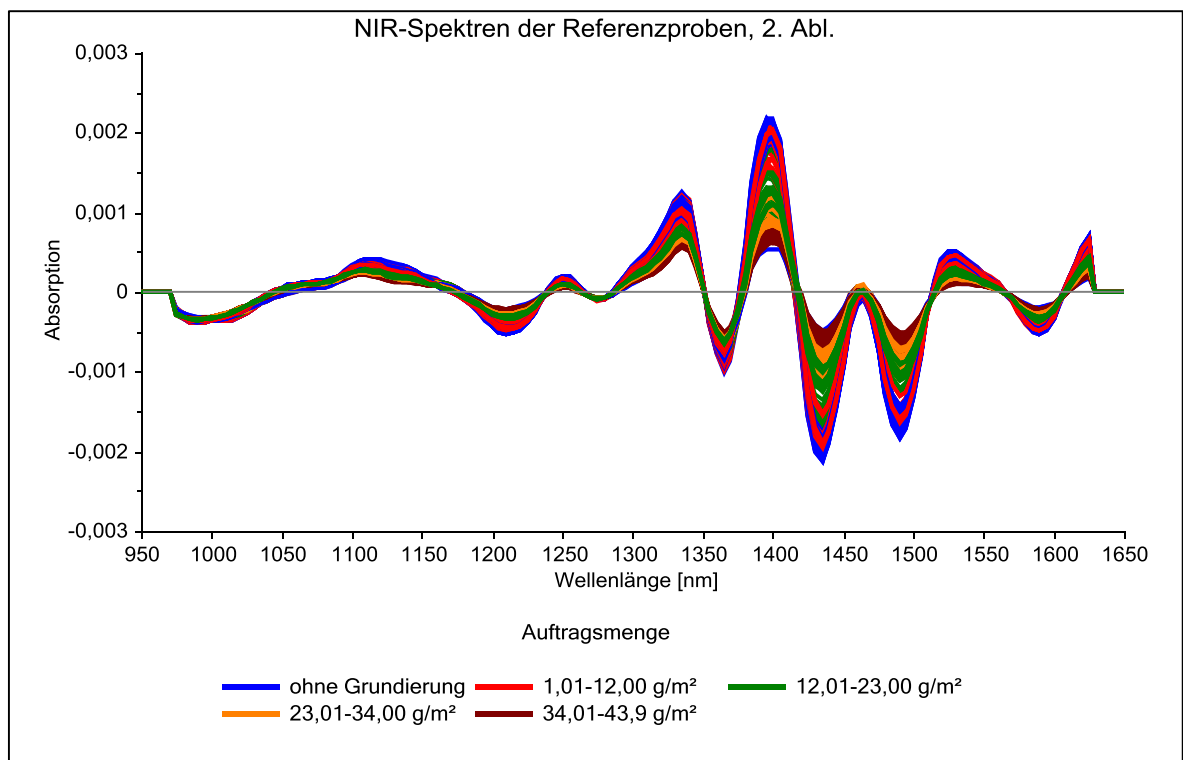


Abbildung 5.8: NIR-Spektren der Referenzproben (Grundierung) nach der 2. Ableitung

Wie erkennbar, wird die Verschiebung der Basislinie nach der jeweiligen Datenvorbehandlung stark reduziert. Bei den mit Hilfe von *EMSC* korrigierten Spektren bleibt die Form der Spektren im Gegensatz zu den abgeleiteten erhalten.

Für die Entwicklung des *PLS*-Modells werden alle drei Vorbehandlungsmethoden getestet. Dazu wird mit jeder Korrekturmethode ein Regressionsmodell berechnet. Bei der Berechnung werden alle Spektren der Referenzproben aus beiden Durchläufen verwendet, um auch die mögliche Varianz, die durch die verschiedenen Hersteller der Grundierung herrührt, zu berücksichtigen. Die unbeschichteten Proben werden auf Grund ihrer besonderen Oberflächenbeschaffenheit bei der Kalibrierung nicht berücksichtigt. Die Validierung der berechneten Regressionsmodelle erfolgt durch Kreuzvalidierung mit 5 Proben pro Segment (32 Segmente). Die Parameter der berechneten Modelle sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: erste *PLS*-Modelle für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung (*RMSEC* Kalibrierfehler, *RMSECV* Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Datenvorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC | RMSECV | R^2 |
|--------|--------------------|--------------|---------------------|---------------------|-------|
| | | | [g/m ²] | [g/m ²] | |
| 1G | keine | 3* | 3,43 | 3,55 | 0,92 |
| 2G | EMSC | 3* | 2,31 | 2,43 | 0,96 |
| 3G | 1. Ableitung + SNV | 3* | 2,24 | 2,34 | 0,97 |
| 4G | 2. Ableitung | 1* | 3,49 | 3,52 | 0,92 |
| 4G | 2. Ableitung | 3 | 3,27 | 3,38 | 0,93 |

* vom Programm The Unscrambler vorgeschlagene optimale Anzahl der Hauptfaktoren

Der Vergleich der angewendeten Vorbehandlungsmethoden zeigt, dass die Datenvorbehandlung mit *EMSC* und ersten Ableitung mit *SNV*-Korrektur eine sichtbare Verbesserung des *PLS*-Modells 2G und 3G gegenüber der Modellen 1G mit Originalspektren und 4G mit abgeleiteten Spektren bringt. Das Modell 3G hat kleinere und relativ dicht bei einander liegende Werte der Kalibrier- (*RMSEC* 2,24) und Validierfehler (*RMSECV* 2,34) verglichen mit den übrigen Modellen. Ähnliche Ergebnisse wie das Modell 3G zeigt auch das *PLS*-Modell 2G. Das Modell 4G mit den nach der 2. Ableitung korrigierten Spektren benötigt zwar nur eine Hauptkomponente, um den Zusammenhang zwischen Referenzwerten und berechneten Werten bestmöglich zu beschreiben, hat aber ähnlichen Kalibrier- und Validierfehler wie das Modell 1G. Auch die Erweiterung des *PLS*-Modells 4G auf 3 Hauptkomponenten führt zu keiner wesentlichen Verbesserung des Modells.

Für die weitere Modellentwicklung werden die *PLS*-Modelle 2G mit *EMSC* korrigierten Spektren und 3G mit einmal abgeleiteten Spektren und anschließender *SNV*-Korrektur verwendet. Als nächstes werden verschiedene graphischen Darstellungen zur Interpretation und weiteren Optimierung des Modells untersucht.

Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen die Score-Diagramme der *PLS*-Modelle 2G und 3G. Mit dem Score-Diagramm werden die Informationen zu Zusammenhängen zwischen Proben innerhalb eines Datensatzes in Bezug auf die Zielgröße in einem *PLS*-Modell untersucht. Im

Score Diagramm wird die größtmögliche Varianz der Daten durch den ersten Faktor beschrieben. Der zweite Faktor beschreibt die zweitgrößte Varianz in den Daten und wird senkrecht zu dem ersten Faktor dargestellt. Die darauffolgenden Hauptfaktoren werden auf gleiche Weise weiter im neuen Koordinatensystem senkrecht zu der vorherigen Hauptkomponente nach abnehmender erklärten Varianz aufgestellt.

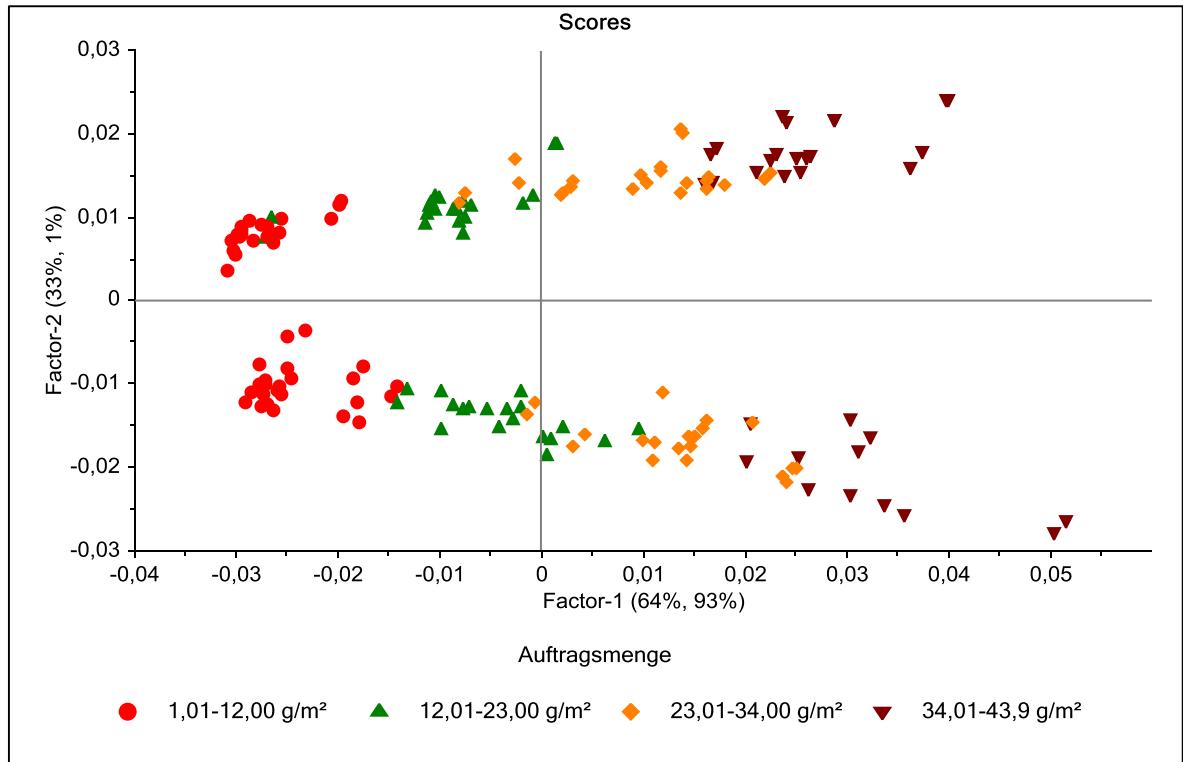


Abbildung 5.9: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 2G

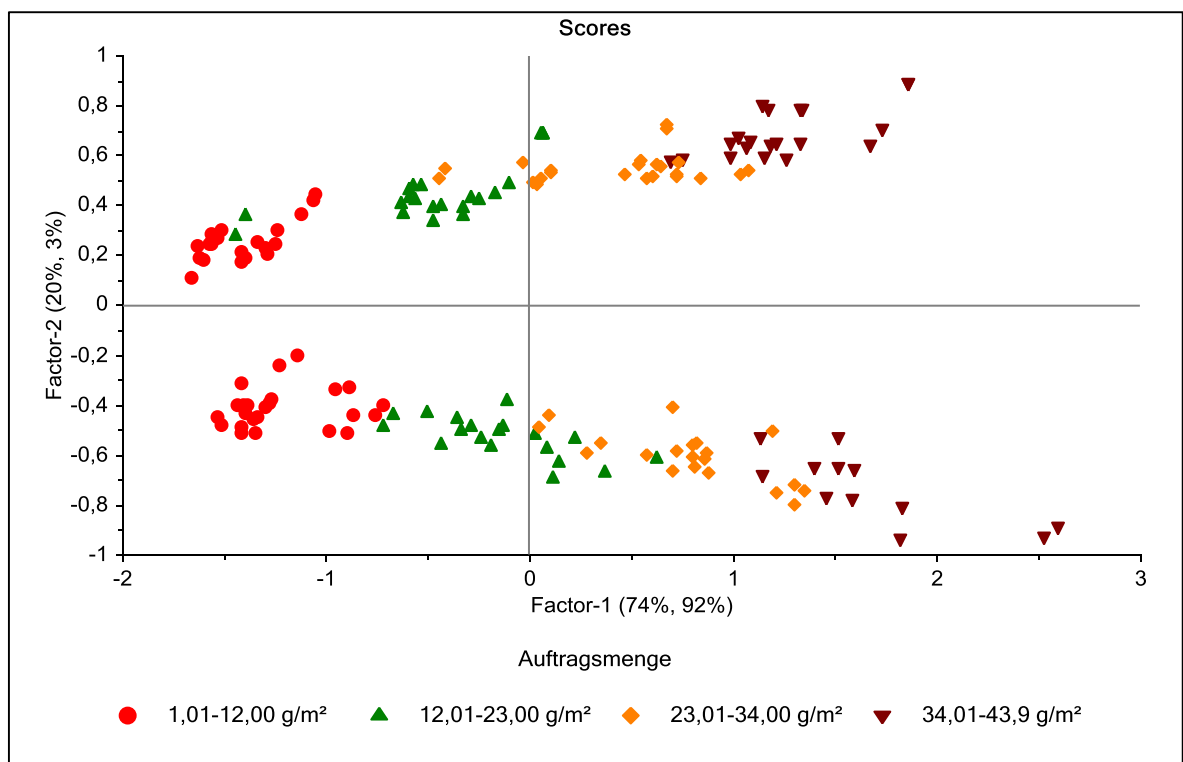


Abbildung 5.10: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 3G

Die Score-Diagramme beider Modelle zeigen eine sehr ähnliche Aufteilung der Datensätze. Die Hauptvarianz der Referenzdaten liegt, wie erwartet in den unterschiedlichen Auftragsmengen der Grundierung. Die Auftragsmenge wird durch den ersten Hauptfaktor beim Modell 2G mit einem Erklärungsanteil von 93 % und beim Modell 3G von 92 % bestimmt.

Die unterschiedlichen Durchläufe, die sich hauptsächlich durch die verwendete Grundierung unterscheiden, werden durch den zweiten Hauptfaktor beschrieben und betragen 1 % (Modell 2G) und 3 % (Modell 3G) von der gesamten Varianz der Referenzwerte. Dabei fällt auf, dass sich die Grundierungen bei steigender Auftragsmenge stärker voneinander unterscheiden, was vermutlich an den unterschiedlichen Reaktionsmechanismen bei der Trocknung liegt. Die dritte Hauptkomponente beschreibt bei beiden Modellen die weiteren 2 % der Varianz. Der Erklärungsanteil der vierten Komponente liegt bei den beiden Modellen unter 1 %. Daher werden bei der Modellentwicklung nur die ersten drei Hauptkomponenten berücksichtigt. Durch die ersten drei Komponenten werden insgesamt 96 % der Varianz der Referenzwerte erklärt. Die restlichen 4 % der Varianz werden durch weitere Hauptkomponenten erklärt und lassen sich nicht ohne weiteres graphisch interpretieren.

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind die Regressionskoeffizienten der *PLS*-Modell 2G und 3G für die ersten drei Hauptkomponenten dargestellt.

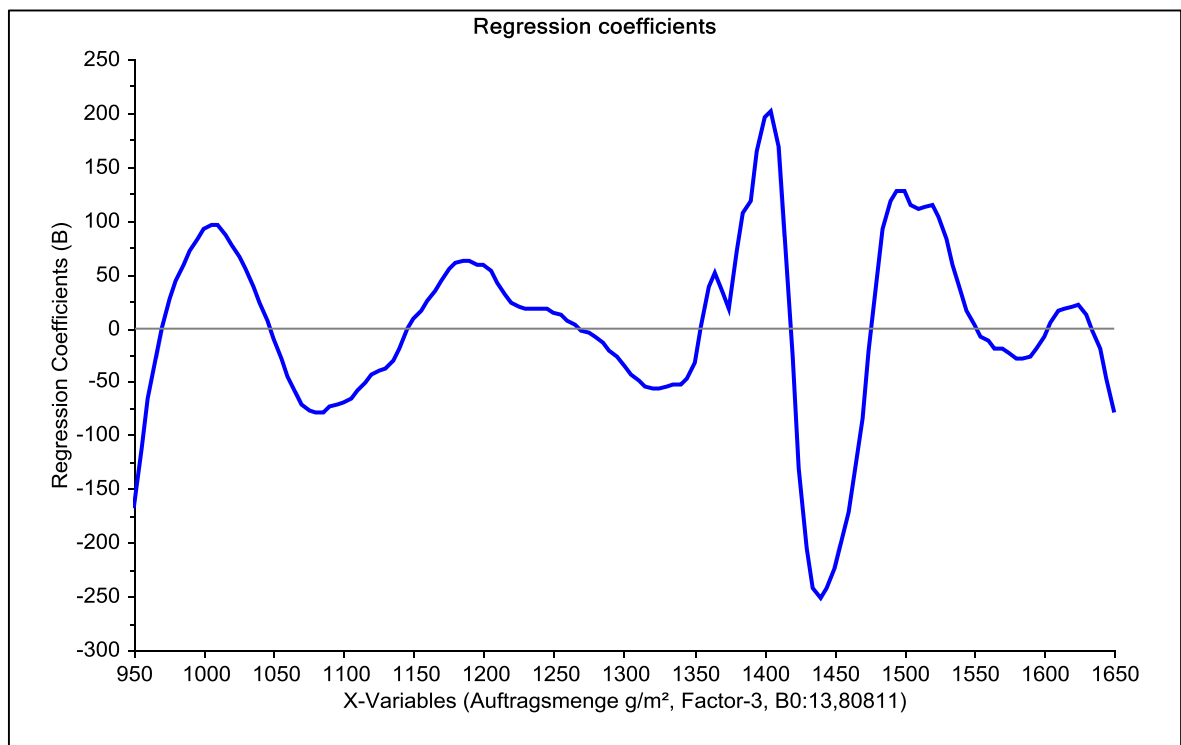


Abbildung 5.11: Regressionskoeffizienten der *PLS*-Modelle 2G mit jeweils 3 Hauptkomponenten

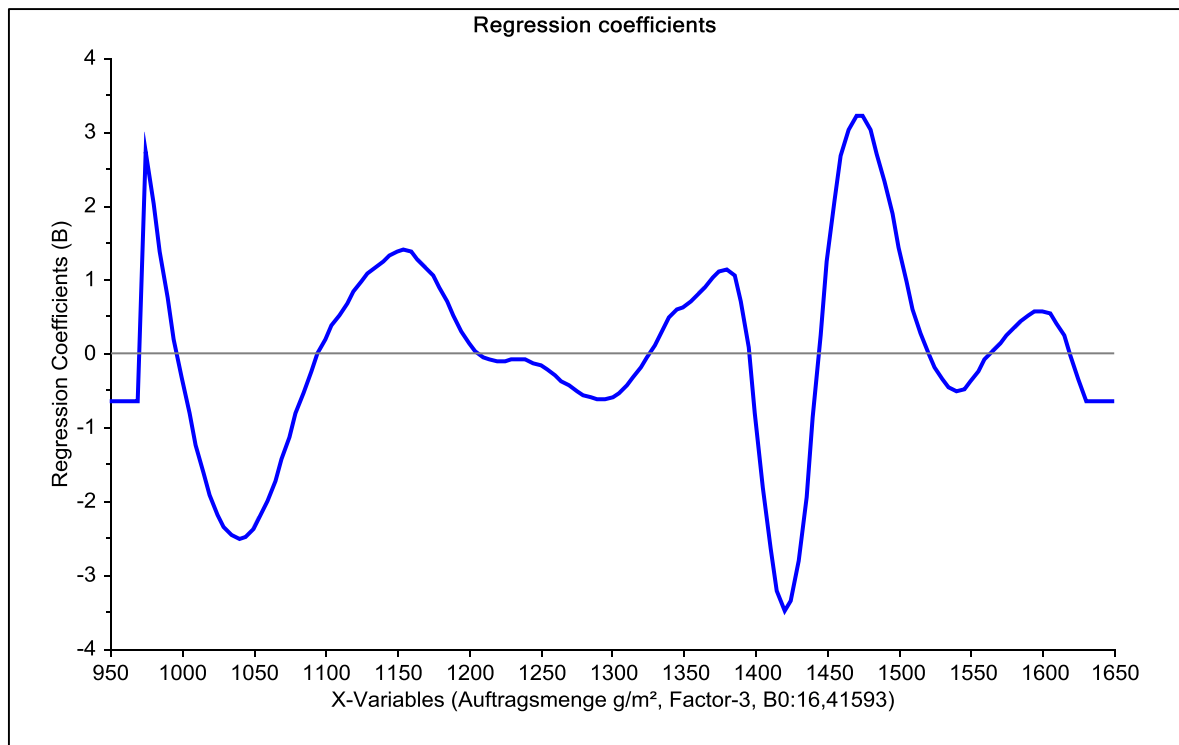


Abbildung 5.12: Regressionskoeffizienten der PLS-Modelle 3G mit jeweils 3 Hauptkomponenten

Aus der Abbildung 5.11 und 5.12 kann man entnehmen, dass das gesamte Spektrum für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung bei beiden Modellen wichtig ist. Es gibt keine Bereiche, die nah an der x-Achse verlaufen. Die Wellenlängenbereiche zwischen 1380 nm und 1500 nm sind für Berechnung des Modells am wichtigsten, denn hier sind die Beträge der Regressionswerte am größten.

Die Einfluss-Diagramme für die PLS-Modelle 2G und 3G mit jeweils 3 Faktoren werden in den Abbildungen 5.13 und 5.14 gezeigt.

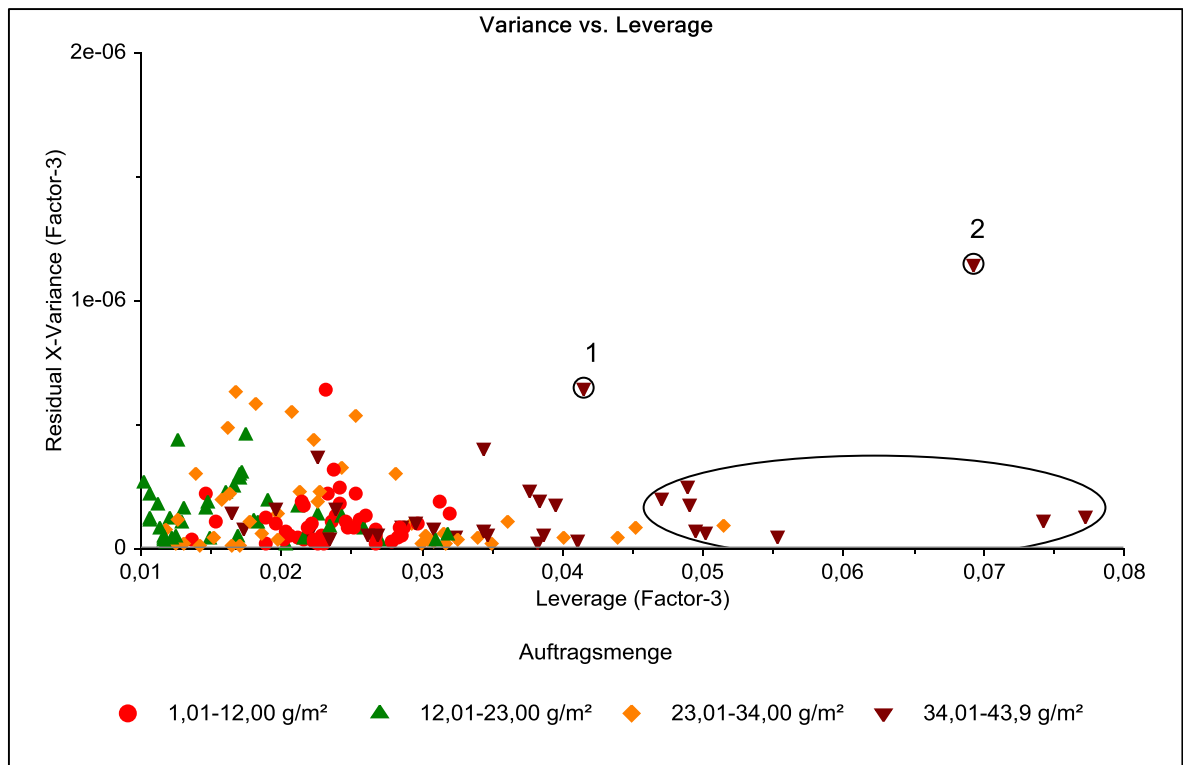


Abbildung 5.13: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modell 2G mit 3 Hauptkomponenten

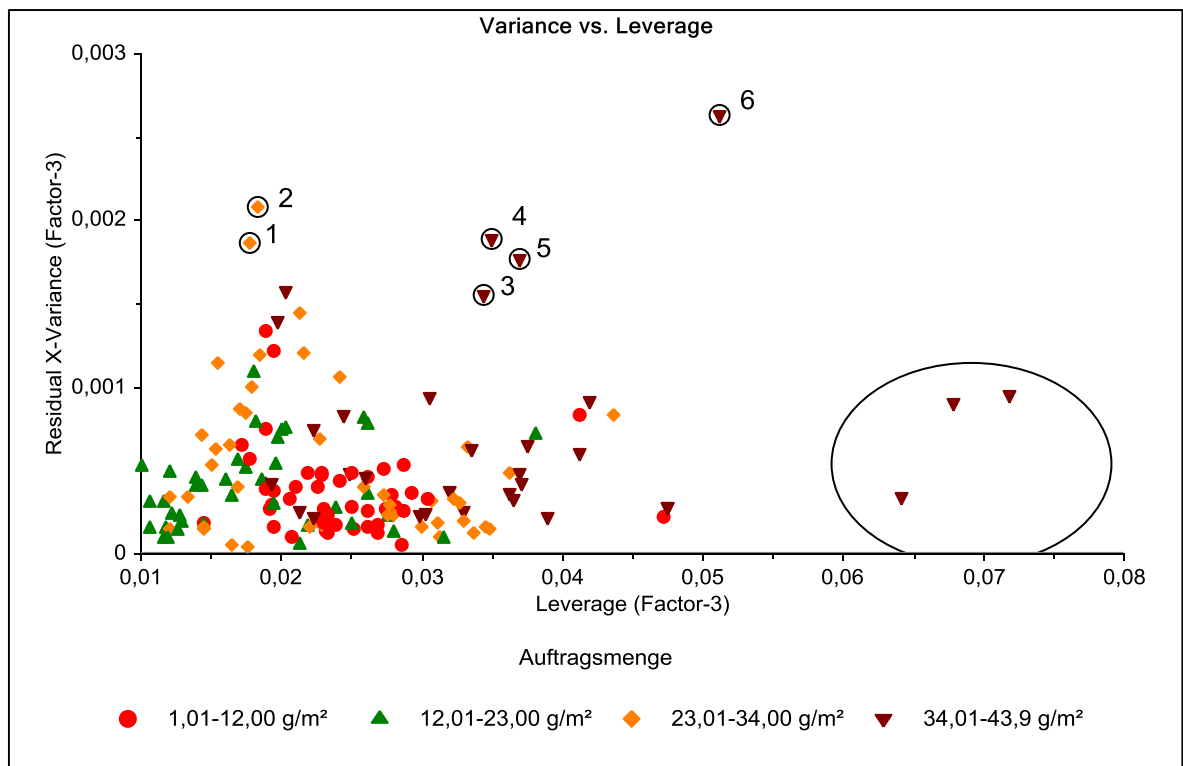


Abbildung 5.14: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modell 3G mit 3 Hauptkomponenten

Aus den Einfluss-Diagrammen erkennt man, dass der Einfluss der Proben auf die Modelle mit steigendem Auftrag zunimmt. Die beiden eingekreisten Proben 1 und 2 im Diagramm des Modells 2G (Abbildung 5.13) haben einen starken Einfluss auf das Modell und werden schlecht mit der Regressionsgleichung beschrieben, weil sie überdurchschnittlich hohe

Werte der Restvarianz (*Residual Variance*) haben. Diese Proben werden als Ausreißer betrachtet und aus dem Modell bei der weiteren Berechnungen herausgenommen. Bei den Ausreißern handelt es sich um jeweils zweite Messung des letzten Auftrages zweier Kalibrierreihen aus dem ersten Durchlauf. Wahrscheinlich war die Pause zwischen der 1. und 2. Messung bei diesen Proben zu lang, so dass sich die Oberflächentemperatur und das Gewicht der aufgetragenen Grundierung durch das Verdunsten der leichtflüchtigen Komponenten aus der Beschichtung verändert haben. Das Einfluss-Diagramm des Modells 3G (Abbildung 5.14) zeigt eine größere Streuung der Messwerte im Vergleich zum Modell 2G, was hauptsächlich an der Datenvorbehandlungsmethode der ersten Ableitung liegt. Dementsprechend steigt auch die Anzahl der Proben, die als potenzielle Ausreißer in Betracht kommen. Die sechs eingekreisten Proben in der Abbildung 5.14 zeigen überdurchschnittlich hohe Werte der Restvarianz und werden demzufolge schlecht durch das Modell beschrieben. Die vier Proben 3-6 haben auch einen hohen Einfluss auf die Modellberechnung. Bei den Proben 3 und 6 handelt es sich um die Ausreißer 1 und 2 aus dem Modell 2G. Die Ausreißer 1,2 und 4,5 im Modell 3G sind die erste und zweite Messung zweier Proben der unterschiedlichen Kalibrierreihen aus dem 2. Durchlauf. Die Ursachen der spektralen Abweichung dieser Proben liegen wahrscheinlich ebenfalls an der zu schnellen Austrocknung der Beschichtung. Diese sechs Proben werden als Ausreißer interpretiert und werden bei der Weiterberechnung des Modells nicht berücksichtigt. Die markierten Proben auf der rechten Seite der beiden Diagramme haben zwar hohen Einfluss auf das jeweilige Modell, zeigen aber durchschnittliche Werte der Restvarianz. Diese Proben werden bei der Modellberechnung weiter berücksichtigt.

Nach Entfernung der Ausreißer werden die Modelle mit gleichen Parametern der Kreuzvalidierung neu berechnet. Die Parameter der neu berechneten *PLS*-Modelle 2G-1 und 3G-1 sind der Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Parameter der optimierten *PLS*-Modelle für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung (*RMSEC* Kalibrierfehler, *RMSECV* Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Datenvorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC | RMSECV | R^2 |
|--------|--------------------|--------------|---------------------|---------------------|-------|
| | | | [g/m ²] | [g/m ²] | |
| 2G | EMSC | 3 | 2,31 | 2,43 | 0,96 |
| 2G-1 | EMSC | 3 | 2,31 | 2,41 | 0,96 |
| 3G | 1. Ableitung + SNV | 3 | 2,24 | 2,34 | 0,97 |
| 3G-1 | 1. Ableitung + SNV | 3 | 2,22 | 2,33 | 0,97 |

Die neu berechneten Modelle zeigen eine leichte Verbesserung der Kalibrier- und Validierfehler. Bei dem Modell 2G-1 verbleibt zwar der *RMSEC*-Wert unverändert, der *RMSECV*-Wert wird aber um 0,02 g/m² reduziert. Die Entfernung der Ausreißer aus dem Modell 3G

führt zur Reduzierung des Kalibrierfehlers $RMSEC$ um $0,02 \text{ g/m}^2$ und des Validierfehlers $RMSECV$ um $0,01 \text{ g/m}^2$.

Die Abbildungen 5.15 und 5.16 zeigen zwei die Regressionsdiagramme der PLS -Modelle 2G-1 und 3G-1, in dem die gemessenen Auftragsmengen gegen die von dem jeweiligen Modell berechnete Auftragsmenge aufgetragen werden

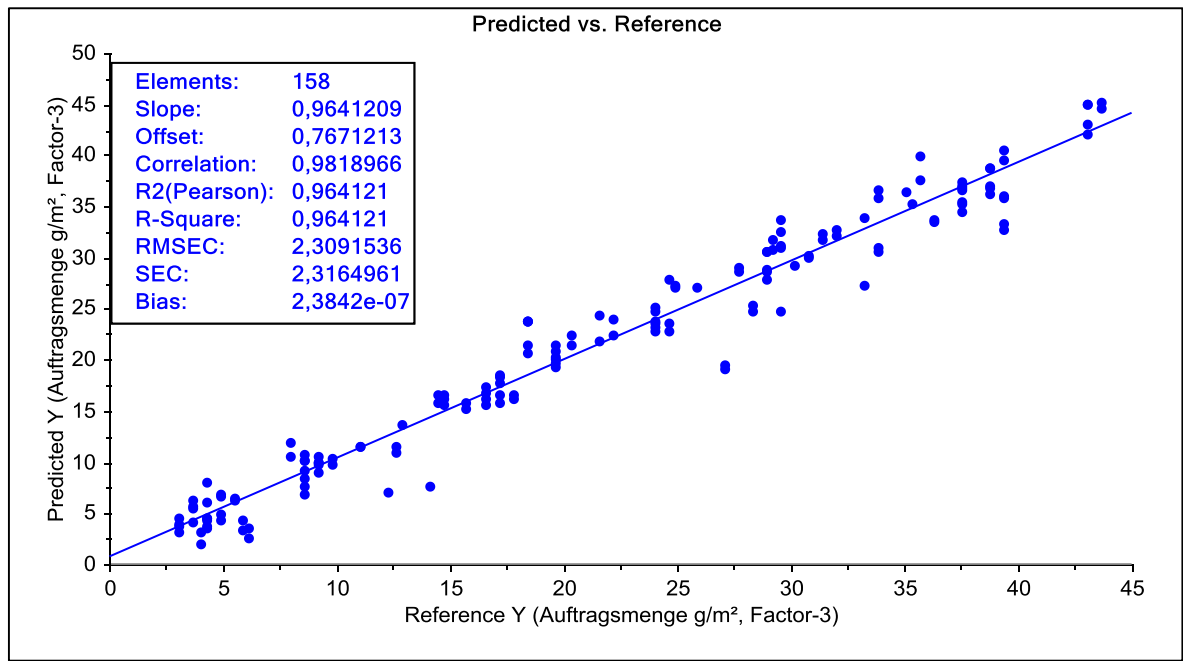


Abbildung 5.15: Regressionsdiagramm des PLS -Modells 2G-1

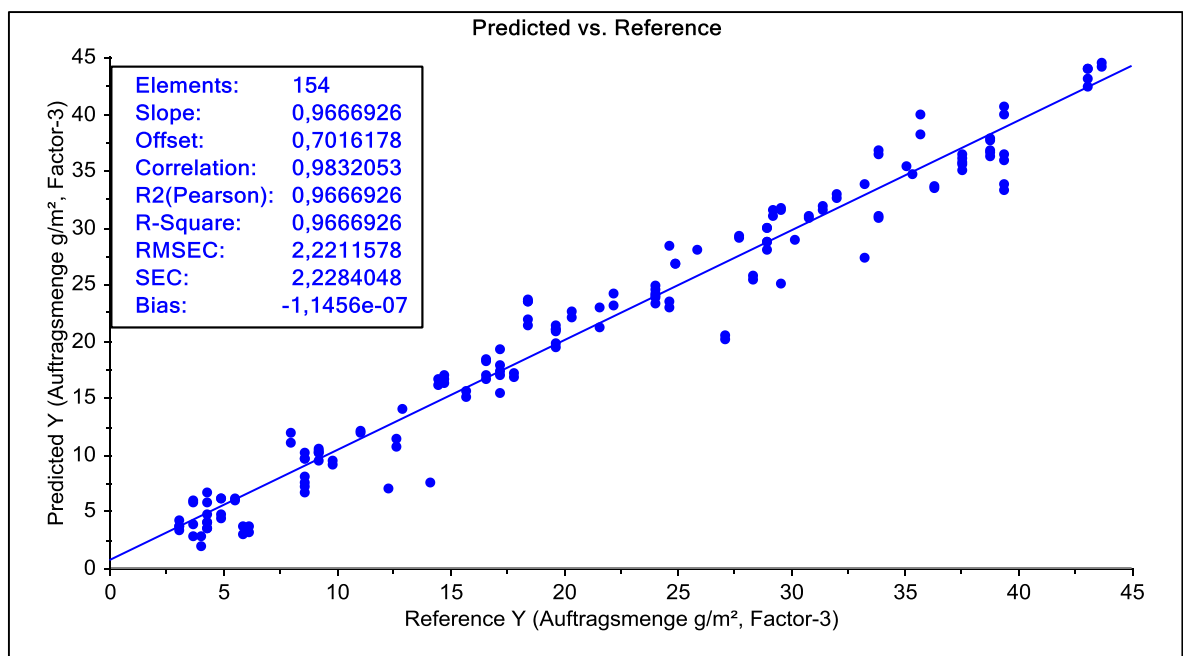


Abbildung 5.16: Regressionsdiagramm des PLS -Modell 3G-1

Anschließend werden beide Modelle auf die Robustheit gegenüber eines möglichen Temperatureinflusses untersucht. Dazu werden drei Referenzproben mit dem letzten Auftrag der Grundierung direkt nach dem Trocknen jeweils zwei- bis dreimal vermessen. Die Oberflächentemperatur der Proben nach dem Trocknen liegt bei ca. 55°C . Nach dem Abkühlen der

Referenzproben auf Umgebungstemperatur ca. 37 °C werden die Proben nochmal vermessen. Die Auftragsmenge der Proben wird mit den *PLS*-Modellen *2G-1* und *3G-1* anhand der aufgenommenen NIR-Spektren berechnet und mit der tatsächlichen Auftragsmenge verglichen (Abbildung 5.17).

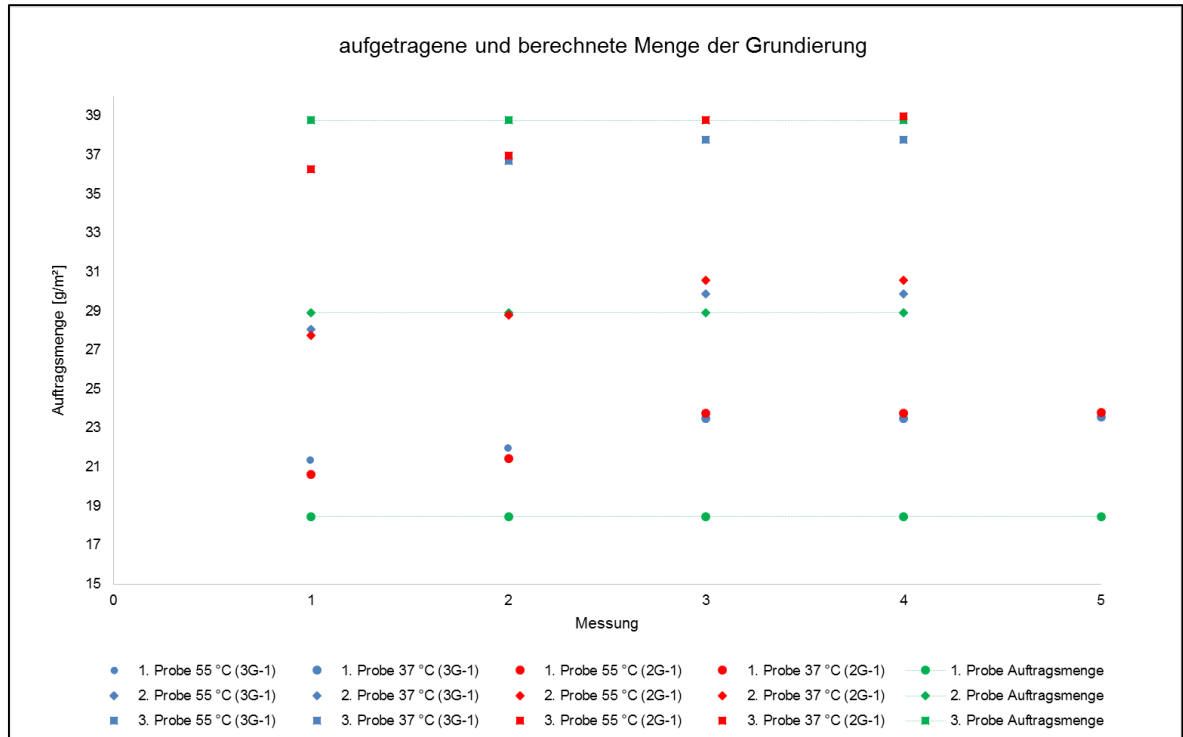


Abbildung 5.17: tatsächliche und berechnete Auftragsmenge der Referenzproben bei unterschiedlichen Temperaturen

Aus den berechneten Werten der Auftragsmenge bei unterschiedlichen Temperaturen in der Abbildung 5.17 erkennt man, dass die Temperatur einen direkten Einfluss auf die NIR-Messung hat. Bei beiden Modellen steigen die berechneten Auftragsmengen beim Abkühlen der Platten. So zeigt das Modell *2G-1* bei 37 °C um 2,5 g/m² höhere Werte als bei 55 °C. Bei der Verwendung des Modells *3G-1* liegen die berechneten Werte um 2,0 g/m² höher. Die Zunahme der berechneten Auftragsmenge mit beiden Modellen bleibt bei allen untersuchten Proben gleich bei 2,5 g/m² (*2G-1*) bzw. 2,0 g/m² (*3G-1*). Somit zeigt das *PLS*-Modell *3G-1* eine höhere Robustheit gegenüber Temperatureinfluss als das Modell *2G-1*. Des Weiteren zeigen beide Modelle eine gleiche Abhängigkeit der Messung von der aufgetragenen Menge der Grundierung auf der Platte. Bei der temperatur- und mengenabhängigen Abweichung der berechneten Auftragsmenge handelt es sich um einen systematischen Fehler der Messung, der durch die Bias-Anpassung auf die Betriebstemperatur korrigiert werden kann. Die Temperatur an der Messstelle liegt bei ca. 70 °C und bleibt während der Produktion konstant. Die Bias-Werte werden für das jeweilige Modell während der Messung im Prozess bestimmt. Weiterhin wird die vermutete Ursache für die Ausreißer (Abbildung 5.13 und 5.14) durch die lange Wartezeit zwischen ersten und zweiten Messung der Proben bestätigt.

b) Diskussion: Modellentwicklung für die Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage

Bei den aufgenommenen Kalibrierspektren besteht der Hauptunterschied in der Basislinienverschiebung, die durch verschiedene Effekte verursacht wird. Zum einen nimmt die Helligkeit der Beschichtung mit steigender Auftragsmenge der Grundierung zu und zum anderen wird die Rauigkeit der Oberfläche mit jedem weiteren Auftrag reduziert. Aus diesem Grund nimmt die Absorption mit steigender Auftragsmenge ab. Die raue Oberfläche der Probe ohne Grundierung führt zu Streuung des einfallenden Lichtes, was einen hohen Anteil an diffuser Reflexion zur Folge hat und dementsprechend insbesondere bei kleineren Wellenlängen zur Abschwächung der Intensität der Absorption führt.

Für die Kompensierung der störenden Basislinien- und Streueffekte werden verschiedene mathematische Datenvorbehandlungen angewendet. Dabei zeigen die Vorbehandlungsmethoden *EMSC* und 1. Ableitung mit anschließender *SNV*-Korrektur die besten Ergebnisse in Bezug auf den Kalibrier- und Validierfehler der Modelle. In den Forschungsarbeiten von *A. Gowen et al.* sowie *A. Womac et al.* zur Online-Prozessüberwachung mittels NIR-Spektroskopie werden ebenfalls die besten Kalibrierergebnisse durch die Anwendung der *EMSC*-Korrektur erreicht. [Gowen 2011, Womac 2000] Sehr gut hat sich auch eine Kombination der Vorbehandlungsmethoden *EMSC* mit der zweiten Ableitung zur Trennung der physikalischen Lichtstreuungseffekte bei der NIR-Messung des Feuchtegehaltes in Marzipan erwiesen. [Panero 2013]

Der Kalibrierfehler der berechneten Regressionsmodelle von $2,31 \text{ g/m}^2$ (*2G-I*) sowie $2,22 \text{ g/m}^2$ (*3G-I*) wird für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung im Prozess um 23 g/m^2 für geeignet befunden, da der Wiegefehler beim händischen Bestimmen der Auftragsmenge an der Druckanlage durch Auswiegen bei etwa 2 g/m^2 liegt. Der Kalibrierfehler wird hauptsächlich durch die Waage, die eine Ablesegenauigkeit von $0,2 \text{ g}$ hat, und die relativ schnelle Austrocknung der Grundierung nach dem Beschichten bestimmt. Das Gewicht der benutzten Probeplatten liegt bei circa 2000 g und die Menge der aufgetragenen Grundierung maximal bei 5 g , was eine Genauigkeit der Messung deutlich mindert. Auch bei dem Vorbereiten der Probeplatten auf $50 \text{ cm} \times 65 \text{ cm}$ kann es zu geringen Abweichungen von den vorgegeben Maßen (bis zu $0,5 \text{ cm}$) kommen, was bei der Umrechnung der Auftragsmenge auf den Quadratmeter zu Vergrößerung des Wiegefehlers führt. Des Weiteren wird der Kalibrierfehler auch durch die unterschiedlichen Hersteller der Grundierung beeinflusst.

Die *PLS*-Modelle *2G-I* und *3G-I* mit jeweils 3 *PLS*-Komponenten werden für die Messung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage getestet.

c) In-Line Messung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage

Für die In-Line Messung der Auftragsmenge der Grundierung im Prozess werden die *PLS*-Modelle *2G-1* und *3G-1* mit jeweils drei Hauptfaktoren auf dem NIR-Gerät installiert und der Messkopf, wie in Kapitel 4.2.b beschrieben, direkt an der Anlage aufgebaut. Das Messsystem ermöglicht eine kontinuierliche Bestimmung der Auftragsmenge jeder einzelnen Platte bei laufender Produktion. Parallel zu der NIR-Messung wird die Auftragsmenge der Grundierung während der Produktion durch Auswiegen der einzelnen Auftragswerke der weißen Grundierung mit kleinen (65 cm × 50 cm) HDF-Platten (Wiegeplatten) bestimmt. Die durch das Auswiegen bestimmten Referenzwerte werden dann mit den Modellen berechneten Werten verglichen. Die Abbildung 5.18 zeigt eine graphische Darstellung der kontinuierlichen Messung der Auftragsmenge am 08. April 2016.

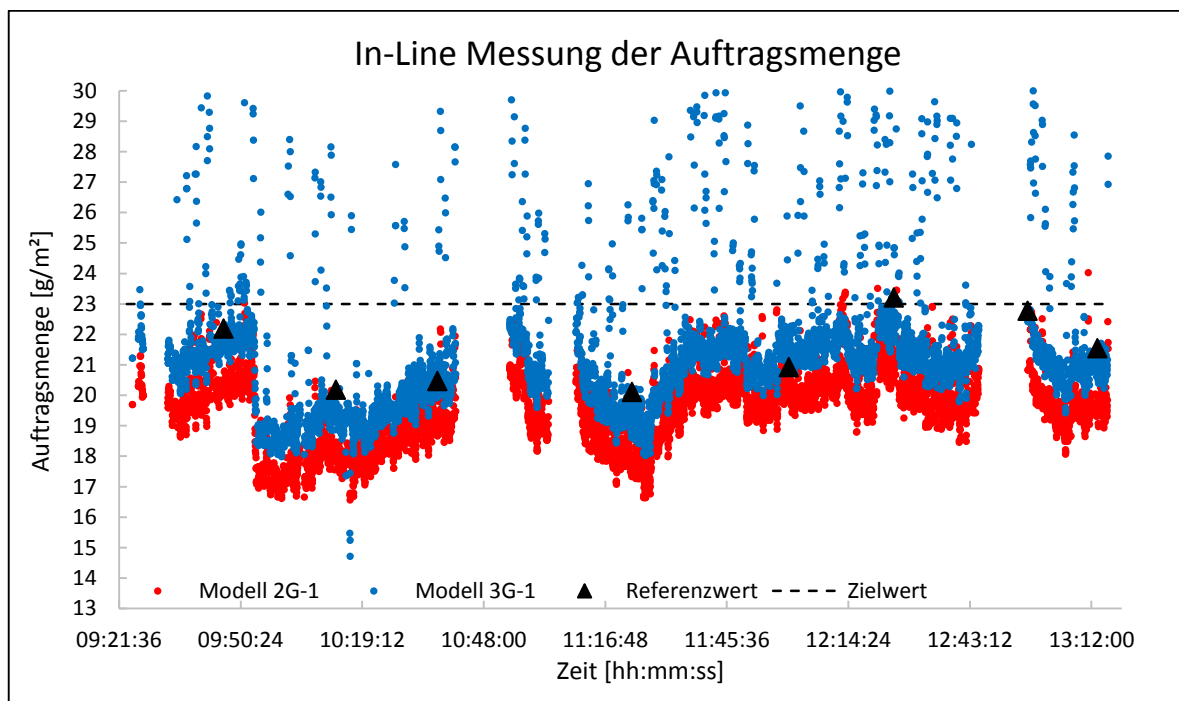


Abbildung 5.18: Zeitlicher Verlauf der Auftragsmenge, PLS-Modell 2G-1 und 3G-1 (In-Line Messung am 08.04.2016)

Die mit beiden *PLS*-Modellen berechneten Werte in der Abbildung 5.18 zeigen gleichen Trend der zeitlichen Verläufe, wobei die berechneten Werte mit dem Modell *2G-1* (rote Punkte) durchschnittlich um 1,65 g/m² unter dem Modell *3G-1* (blaue Punkte) liegen. Auch die ermittelten Referenzwerte (schwarze Dreiecke) geben den aufgezeichneten Trend relativ präzise wieder. Die Referenzwerte liegen meist über den gemessenen Werten. Dabei handelt es sich um eine systematische Abweichung der Messwerte, die überwiegend durch die höhere Oberflächentemperatur der Platten an der Messstelle im Vergleich zur Kalibrierproben verursacht wird. Da eine Bestimmung der Auftragsmenge durch das Auswiegen mindestens 10 Minuten in Anspruch nimmt, kann der ermittelte Referenzwert nicht einer gemessenen Produktionsplatte zugeordnet werden. Aus diesem Grund wird bei der Berechnung der systematischen Abweichung jeweils ein Mittelwert der 10-minütigen Intervalle der berechneten

Messwerte, bei denen das Auswiegen erfolgte, verwendet. Die durchschnittliche systematische Abweichung der berechneten Werte von den Referenzwerten beträgt bei dem Modell *2G-1* - 1,73 g/m² und bei dem Modell *3G-1* - 0,15 g/m². Weiterhin erkennt man bei dem Modell *3G-1* sehr viele Ausreißer. Die Hauptursache für die große Anzahl an Ausreißern liegt an der gewählten derivativen Datenvorbehandlungsmethode und dem daraus resultierenden geringen Unterschied der Mahalanobisdistanz zwischen den Spektren der Platten und dem Transportband. Demzufolge werden von der Analysesoftware einige Spektren von dem Transportband, das mit der Grundierung verunreinigt ist, in die NIR-Messung einbezogen. Wegen der großen Anzahl an Ausreißern wird das Modell *3G-1* für die weitere In-Line Messung nicht berücksichtigt.

Bei dem Modell *2G-1* wird die systematische Abweichung der Messwerte durch die Einstellung des Bias-Wertes auf 1,73 g/m² korrigiert. Das *PLS-Modell 2G-1(Bias 1,73)* wird erneut für die Prozessüberwachung getestet. Des Weiteren wird geprüft, wie das Modell auf eine Veränderung der Auftragsmenge während der In-Line Messung reagiert. Da die Veränderung der Auftragsmenge bei der laufenden Produktion erfolgt, werden die Variationsgrenzen so gewählt, dass trotz der Umstellungen weiterhin eine zufriedenstellende Qualität des Produktes gewährleistet bleibt. Zum Festlegen der Variationsgrenzwerte wurden die Erfahrungswerte des Bedienpersonals berücksichtigt. Die Abbildung 5.19 zeigt eine graphische Darstellung einer Überwachung der Auftragsmenge der Grundierung mit dem Modell *2G-1(Bias 1,73)* am 22.04.2016.

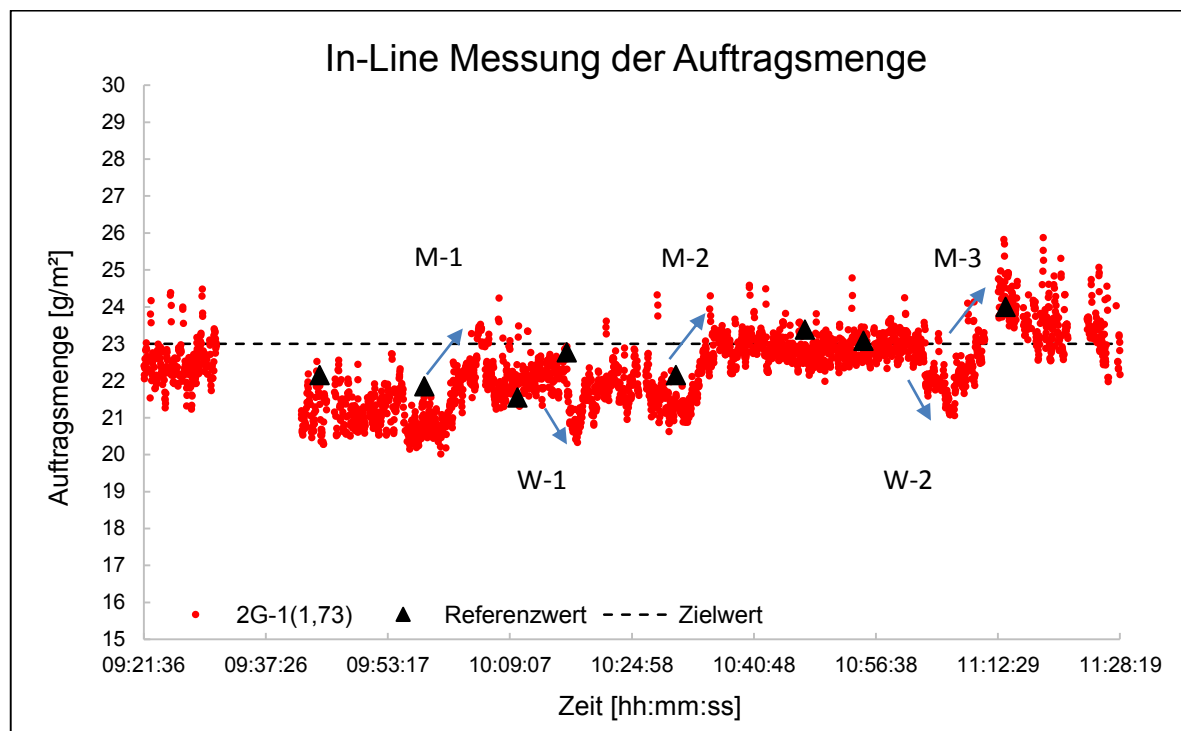


Abbildung 5.19: Zeitlicher Verlauf der Auftragsmenge, *PLS-Modell 2G-1(Bias 1,73)* (In-Line Messung am 22.04.2016)

Nach der Bias-Korrektur zeigen die gemessenen Werte eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten Referenzwerten (Abbildung 5.19). Die Abweichung der Messwerte liegt im Bereich des Kalibrierfehlers (unter 2 g/m^2). Weiterhin wird die Reduzierung der Auftragsmenge um 10:19 (W-1) und 11:02 (W-2), sowie die Erhöhung des Auftrages um 10:04 (M - 1), 10:33 (M-2) und 11:10 (M-3) durch die NIR-Messung exakt erfasst.

d) Diskussion: In-Line Messung der Auftragsmenge der Grundierung an der Druckanlage

Das *PLS*-Modell *2G-1* (*Bias 1,73*) kann nun für die kontinuierliche In-Line Messung der Auftragsmenge der weißen Grundierung an der Druckanlage in einem Bereich zwischen $10 - 40 \text{ g/m}^2$ eingesetzt werden. Dabei wird jede einzelne Platte gemessen und die Messwerte stehen sofort zur Verfügung, was einen schnellen Eingriff in den Prozess ermöglicht. Dies ist bei der Bestimmung der Auftragsmenge der Grundierung durch Auswiegen der einzelnen Auftragswerke nicht möglich. Das Auswiegen wird mehrmals am Tag von zwei Mitarbeitern durchgeführt und nimmt mindesten 20 Minuten in Anspruch. In dieser Zeit werden je nach Geschwindigkeit der Druckanlage bis zu 350 Platten produziert.

Bei der routinemäßigen Prozessüberwachung mit Hilfe der NIR-Messung sollen aber trotzdem gelegentlich Referenzproben für die Prüfung der ordnungsgemäßen Arbeitsweise des Modells genommen werden. Weiterhin muss auch auf die gleichbleibende Oberflächentemperatur während der Produktion und der Messung geachtet werden.

Eine NIR-Messung der Auftragsmenge oberhalb der kalibrierten Messbereiche erfordert eine Erweiterung des für das Modell *2G-1* bestehenden Kalibrierdatensatzes auf den gewünschten Mengenbereich.

Bei der Verwendung einer neuen Grundierung (zum Beispiel neuer Lieferant, Änderung der Herstellrezeptur und weitere) soll die Messgenauigkeit des verwendeten Modells überprüft werden. Bei Bedarf muss der bestehende Kalibrierdatensatz um die Referenzproben der neuen Grundierung erweitert werden.

5.3 Bestimmung der gesamten Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie

Für die Bestimmung der Harzauftragsmenge werden im ersten Schritt unter Anwendung verschiedener Vorbehandlungsmethoden mehrere Regressionsmodelle aus dem Kalibrierdatensatz entwickelt. Dann wird ein für geeignet befundenes Modell optimiert und anschließend direkt an der Flüssiglinie zur In-Line Messung der Harzauftragsmenge getestet.

a) Entwicklung eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Harzauftragsmenge

Für die Modellentwicklung werden insgesamt 464 NIR-Spektren von 31 Kalibrierreihen in einem Auftragsmengenbereich zwischen 0 – 150 g/m² wie im Kapitel 4.3.1 beschrieben, aufgenommen. Dabei werden 20 unterschiedliche Dekore, die 65 % aller an der Flüssiglinie produzierten Dekore abdecken, vermessen. Die verwendeten Dekore sind in der Tabelle 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.4: Bei der Kalibrierung vermessene Dekore

| Dekor-Nummer | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 725 | | | | | | | | | |
| 1210 | 1218 | 1329 | 1404 | 1424 | | | | | |
| 2403 | 2946 | 2951 | | | | | | | |
| 3125 | 3126 | 3127 | 3128 | 3201 | 3203 | 3290 | 3516 | 3530 | 3531 |
| 4175 | | | | | | | | | |

Das Muster und die Farbe des jeweiligen Dekores sind im Anhang „Dekore“ aufgelistet. Die Abbildung 5.20 zeigt NIR-Spektren der für die Kalibrierung verwendeten Dekore. Die Aufnahme der Spektren erfolgte von Referenzproben ohne Overlay-Schicht.

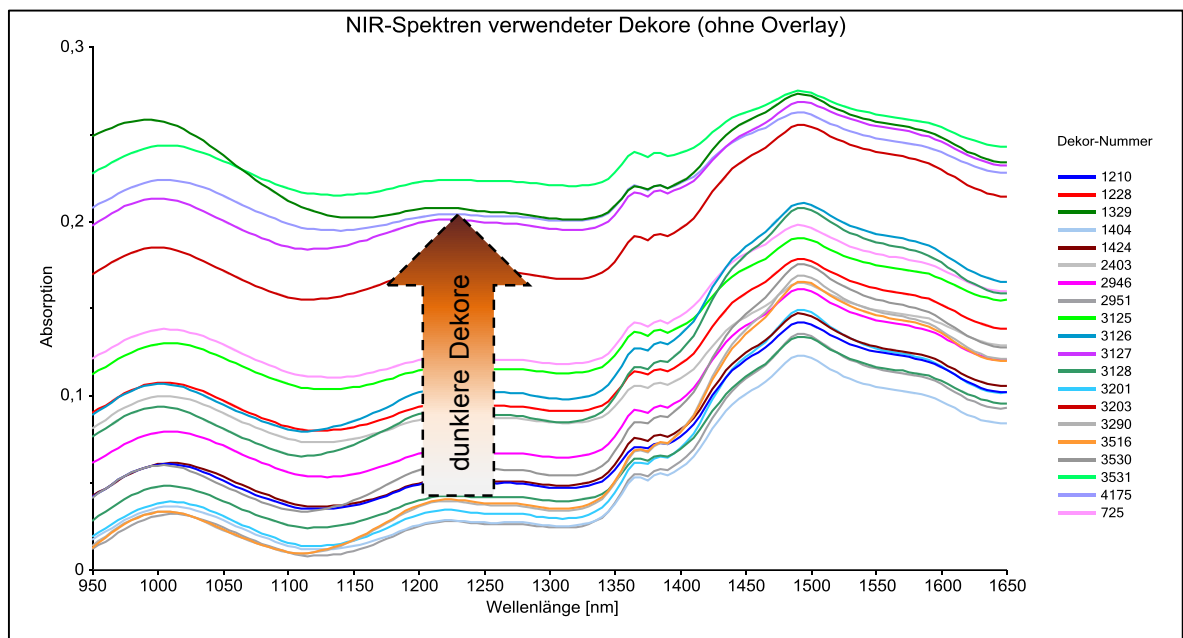


Abbildung 5.20: NIR-Spektren verwendeter Dekore ohne Overlay-Schicht

Wie die Abbildung 5.20 zeigt, besteht die Hauptvariation der Spektren in der Verschiebung der Basislinie, die durch die unterschiedliche Farbgebung (Dekor) der Beschichtung verursacht wird. So zeigen die relativ dunklen Dekore (zum Beispiel 4175, 3531) im Vergleich zu den helleren (zum Beispiel 3201, 2951) höhere Absorptionswerte. Die Aufteilung der bei

der Kalibrierung aufgenommenen NIR-Spektren nach Auftragsmengen zeigt, dass die Dekoreffekte die spektrale Varianz überlagern. (Abbildung 5.21)

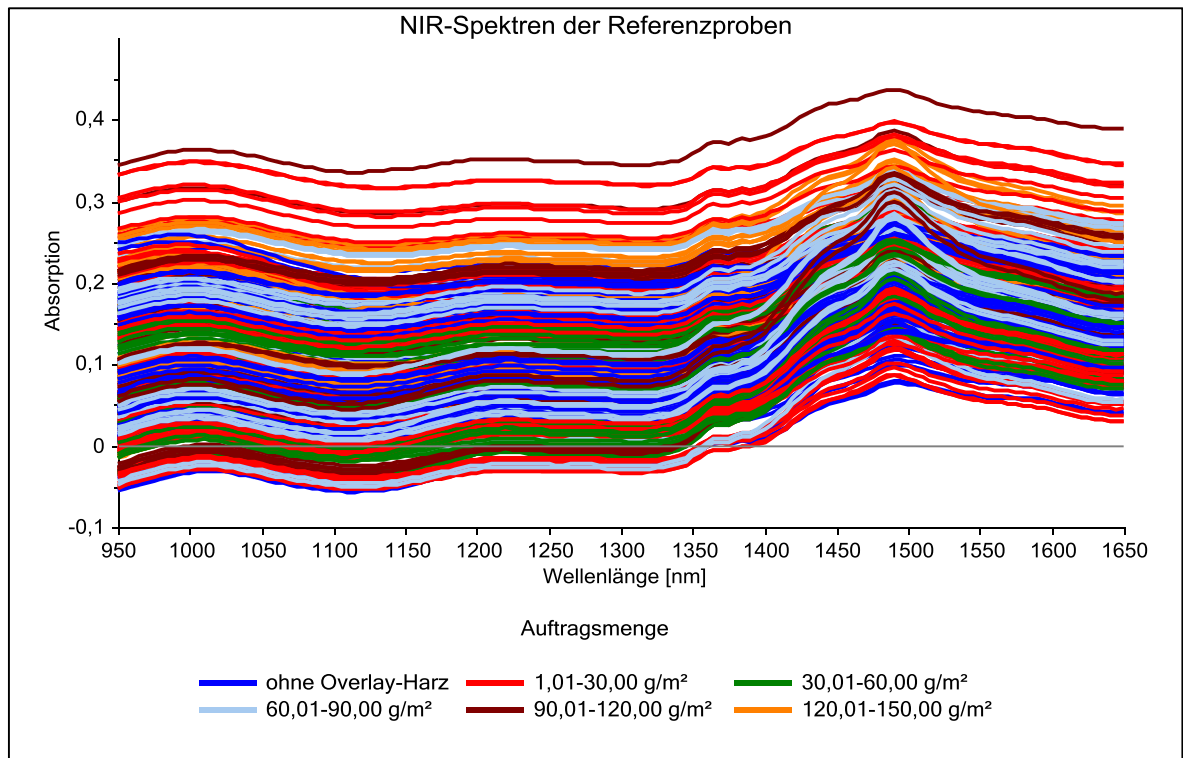


Abbildung 5.21: NIR-Spektren der Referenzproben

Die Kompensierung der Basislinienverschiebung und Eliminierung weiterer möglicher Störeffekte erfolgt mit den Datenvorbehandlungsmethoden *EMSC*, der ersten Ableitung mit anschließender *SNV*- Korrektur zum Entfernen des wellenlängenabhängigen Streueffektes und der zweiten Ableitung. Die derivativen Vorbehandlungen werden nach *Savitzky-Golay* mit 11 Glättungspunkten durchgeführt. Die Abbildungen 5.22 – 5.24 zeigen die vorbehandelten NIR-Spektren.

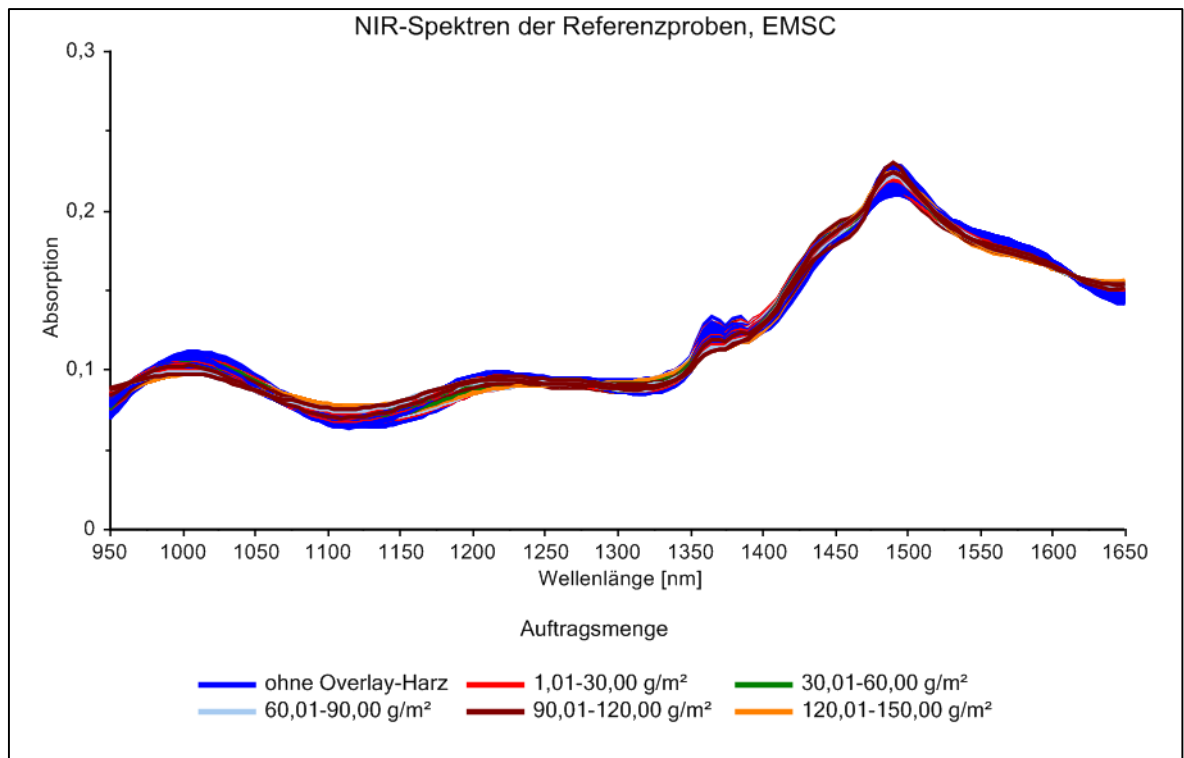


Abbildung 5.22: NIR-Spektren der Referenzproben (Overlay) nach der EMSC

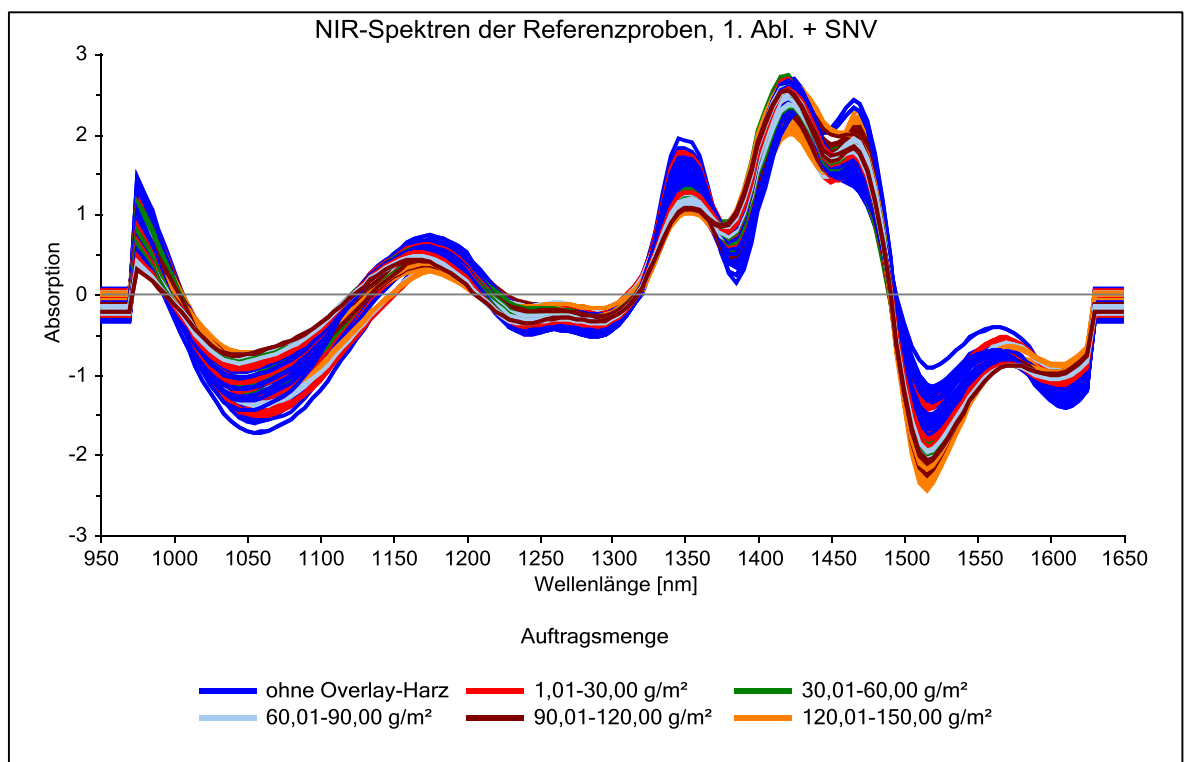


Abbildung 5.23: NIR-Spektren der Referenzproben (Overlay) nach der 1. Ableitung mit SNV

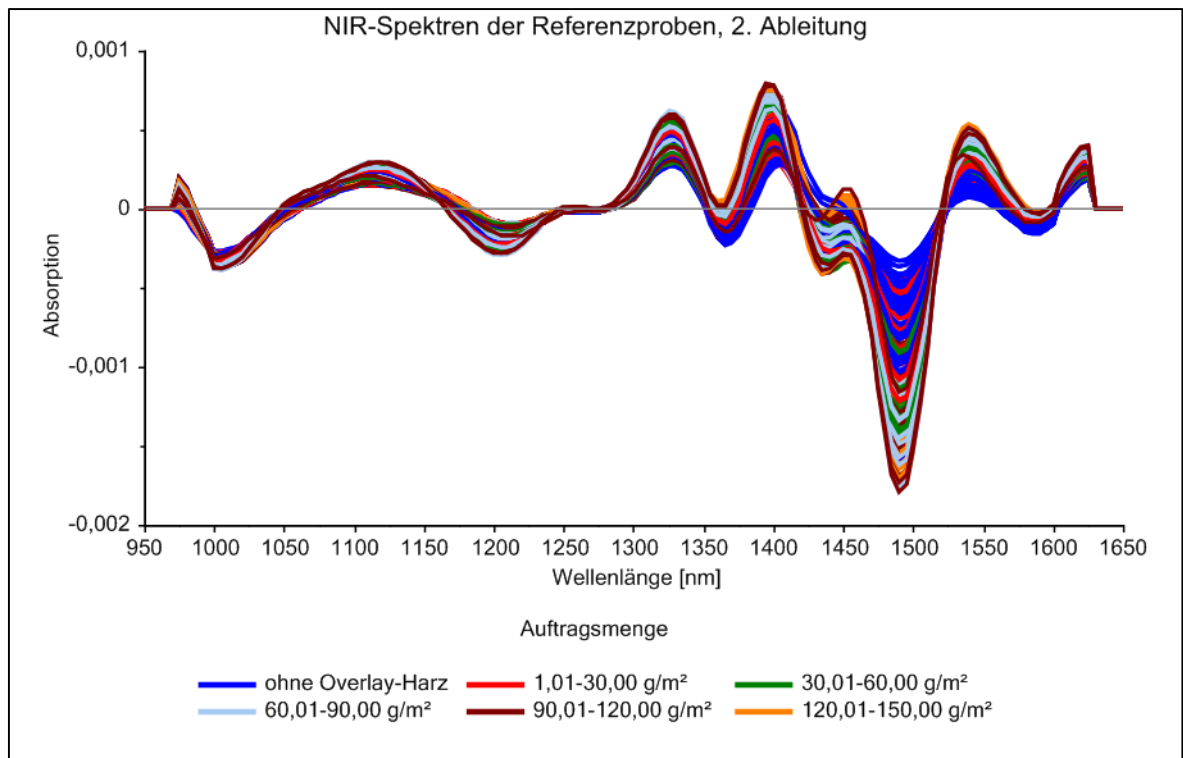


Abbildung 5.24: NIR-Spektren der Referenzproben (Overlay) nach der 2. Ableitung

Wie die in den Abbildungen 5.22 - 5.24 dargestellten vorbehandelten Spektren zeigen, führten alle drei angewendeten Vorbehandlungsmethoden zur Reduzierung der Basislinienverschiebung. Bei der *EMSC*-Korrektur (Abbildung 5.22) liegen alle Spektren dicht bei einander und die ursprüngliche Form der Spektren bleibt erhalten. Bei der ersten Ableitung mit anschließender *SNV*-Korrektur in der Abbildung 5.23 sind starke Unterschiede an mehreren Stellen in den Spektren erkennbar. Bei der Vorbehandlung der Spektren mit der 2. Ableitung (Abbildung 5.24) zeigt sich nur bei 1490 nm ein größerer Unterschied in den Spektren.

Bei der Modellentwicklung wird mit jeder der oben beschriebenen Vorbehandlungsmethoden ein *PLS*-Modell entwickelt. Die Entwicklung der *PLS*-Modelle erfolgt mit allen bei der Kalibrierung aufgenommenen Spektren der beschichteten Referenzproben. Die Proben ohne Overlay-Auftrag werden bei der Modellentwicklung nicht berücksichtigt. Die Validierung der berechneten Regressionsmodelle erfolgt mit der Kreuzvalidierung. Dabei beinhaltet ein Validierungssegment Proben eines Dekors. Die Parameter der berechneten *PLS*-Modelle sind in der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Für den direkten Vergleich der Modelle werden neben der von der Analysesoftware vorgeschlagenen Anzahl an Hauptkomponenten auch alle Modelle mit der gleichen Anzahl an Hauptkomponenten dargestellt. Der Vergleich der berechneten Regressionsmodelle erfolgt in Bezug auf das Bestimmtheitsmaß R^2 und den Kalibrier- und Validierungsfehler (*RMSE-Wert*) des entsprechenden *PLS*-Modells.

Tabelle 5.5: erste PLS-Modelle für die Messung der Auftragsmenge des Harzes (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Datenvorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC [g/m ²] | RMSECV [g/m ²] | R ² |
|--------|--------------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|----------------|
| 1H | keine | 8* | 13,1 | 17,1 | 0,88 |
| 1H | keine | 4 | 18,4 | 22,2 | 0,76 |
| 2H | EMSC | 4* | 13,4 | 15,4 | 0,87 |
| 3H | 1. Ableitung + SNV | 3* | 14,8 | 17,4 | 0,84 |
| 3H | 1. Ableitung + SNV | 4 | 13,2 | 17,9 | 0,88 |
| 4H | 2. Ableitung | 3* | 15,0 | 16,2 | 0,84 |
| 4H | 2. Ableitung | 4 | 14,4 | 16,0 | 0,84 |

* vom Programm The Unscrambler vorgeschlagene optimale Anzahl der Hauptfaktoren

Wie die Tabelle 5.5 zeigt, führten alle angewendeten Datenvorbehandlungsmethoden zur Verbesserung der Kalibrier- und Validierfehler der PLS-Modelle (jeweils mit 4 PLS-Faktoren) gegenüber der Modelle mit Originalspektren. Das Modell 2H mit EMSC vorbehandelten Spektren und das Modell 3H mit der ersten Ableitung und anschließender SNV-Korrektur zeigt bessere Ergebnisse gegenüber dem Modell 4H mit der zweiten Ableitung. Die Datenvorbehandlungsmethoden EMSC und 1. Ableitung mit anschließender SNV-Korrektur liefern vergleichbare Ergebnisse in Bezug auf den Kalibrierfehler (RMSEC: 2H = 13,4 g/m², 3H = 13,2 g/m²). Der Validierfehler RMSECV des Modells 3H liegt um 2,0 g/m² höher als der Validierfehler des Modells 2H. Auf Grund des geringen Kalibrierfehlers des Modells 2H wird für die weitere Modellentwicklung das PLS-Modell 2H mit EMSC korrigierten Spektren verwendet.

Als nächstes werden verschiedene graphische Darstellungen des Modells 2H zur weiteren Optimierung untersucht. Dazu werden mit Hilfe der Score-Diagramme in den Abbildungen 5.25 und 5.26 die Informationen zu Zusammenhängen innerhalb des Datensatzes im Modell analysiert.

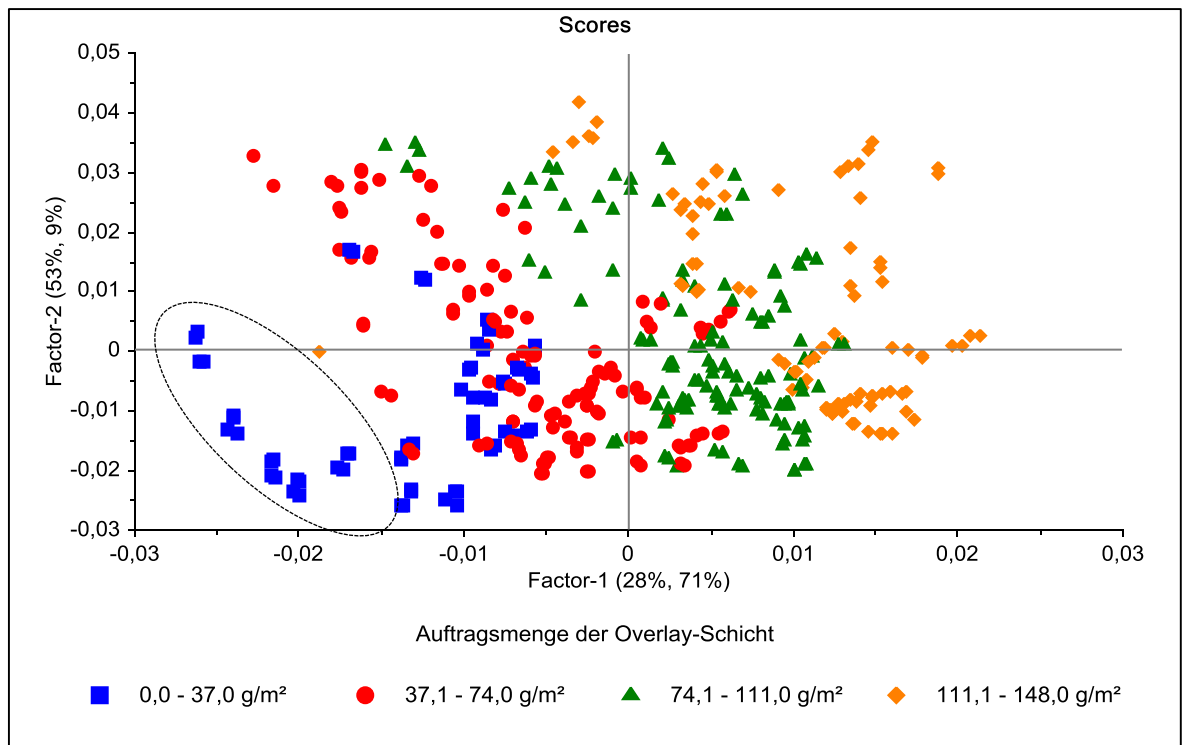


Abbildung 5.25: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 2H; Gruppierung nach Auftragsmenge

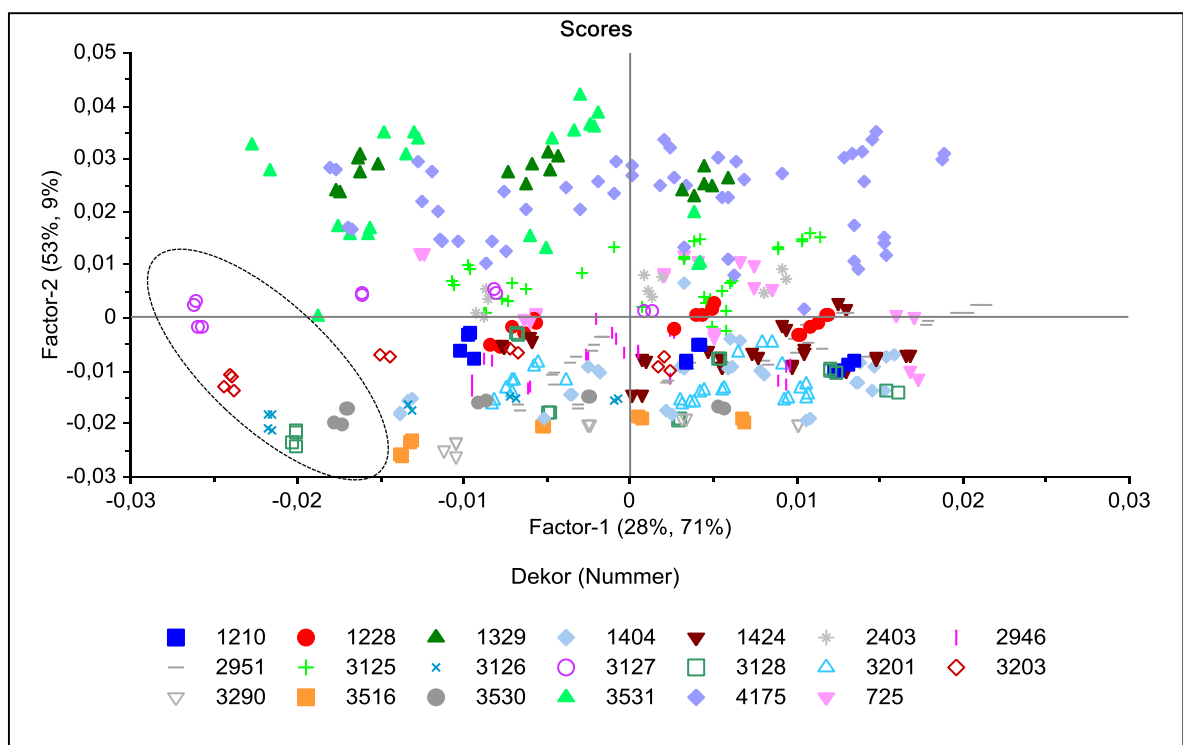


Abbildung 5.26: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 2H; Gruppierung nach Dekor

Das Score-Diagramm des Modells 2H zeigt in der Abbildung 5.26 die ersten beiden *PLS* - Faktoren. Die Varianz der Referenzdaten wird in Bezug auf die aufgetragene Harzmenge durch den ersten Faktor mit 71 % erklärt. Der zweite Faktor erklärt 9 % der Datenvariation, die durch die unterschiedlichen Farben (Dekore) der Proben verursacht wird.

Dabei befinden sich die dunklen Dekore im positiven Bereich der zweiten Komponente und die hellen bis mittel-dunklen im negativen Bereich. Durch die ersten beiden Hauptfaktoren wird bereits 80 % der gesamten Datenvarianz erklärt. Die graphische Darstellung des Datensatzes im Score-Diagramm visualisiert die Systematik des Versuches. Dabei verläuft die Einflussrichtung des Overlay-Auftrages (Faktor 1, x-Achse) vertikal zur Dekorvarianz (Faktor 2, y-Achse). Die dritte Hauptkomponente erklärt weitere 4 % der spektralen Varianz der spektralen Daten. Sie beschreibt die unterschiedlichen Kalibrierdurchläufe. Die nächsten zwei Hauptkomponenten 4 und 5 tragen mit weiteren 4 % (4 – 3 %, 5 – 1 %) zu Erklärung der Gesamtvarianz der spektralen Daten. Der Erklärungsanteil weiterer Hauptkomponenten liegt jeweils unter 1 %. Die Modellentwicklung beschränkt sich somit auf maximal 5 Hauptkomponenten, die 88 % der Gesamtvarianz erklären. Die umrandeten Proben im unteren linken Bereich des Diagramms heben sich von der gesamten Daten-Wolke ab. Bei den umrandeten Proben handelt es um Kalibrierproben mit einer Auftragsmenge der flüssigen Overlay-Schicht zwischen 20 – 25 g/m². Da diese Auftragsmengen deutlich unter der gesamten Auftragsmenge des flüssigen Overlays liegen und während der Produktion auch nicht vorkommen, werden diese Proben aus dem Kalibrierdatensatz entfernt. Anschließend wird ein neues *PLS*-Modell *2H-1* mit einem Auftragsmengenbereich zwischen 25 – 150 g/m² (flüssig) und mit gleichen Parametern der Validierung berechnet.

Die Abbildung 5.27 zeigt das Einfluss-Diagramm des *PLS*-Modells *2H* mit 5 Hauptkomponenten.

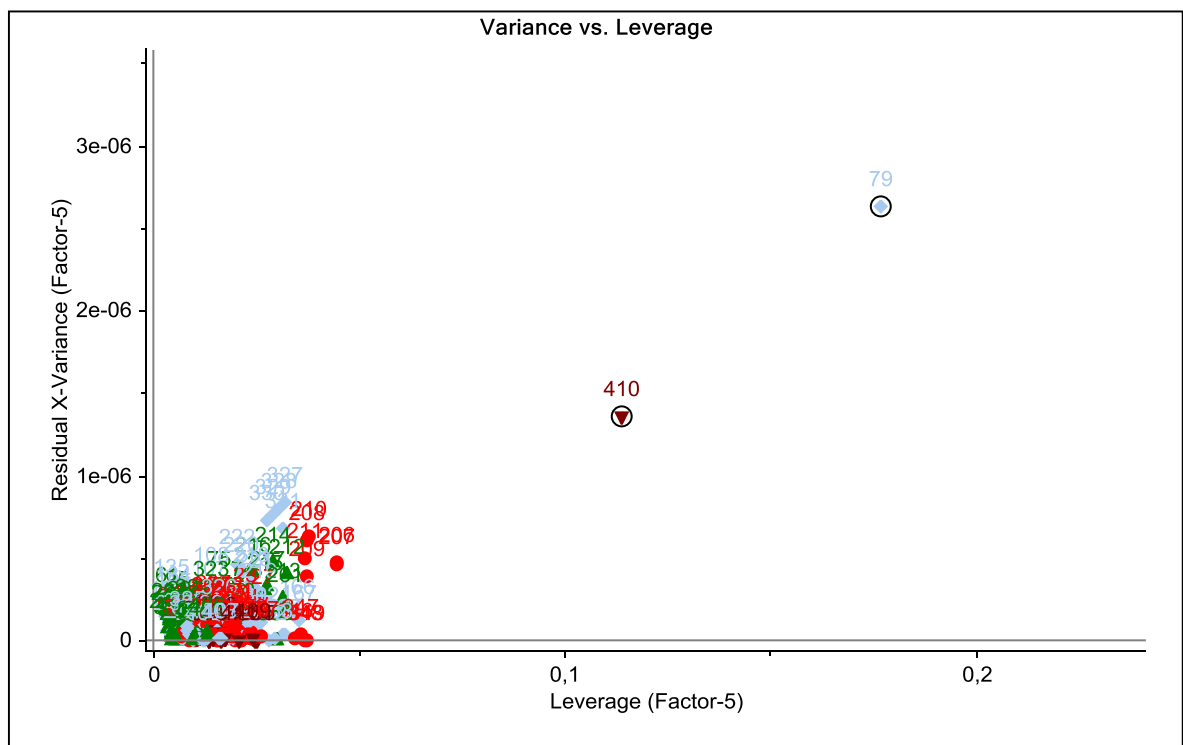


Abbildung 5.27: Das Einfluss-Diagramm des *PLS*-Modells *2H* mit 5 Hauptkomponenten

In dem Einfluss-Diagramm (Abbildung 5.27) wird der gesamte Datensatz des Modells *2H* dargestellt. Die zwei eingekreisten Proben (79 und 410) befinden sich weit entfernt von allen anderen Proben und werden als Ausreißer betrachtet. Im berechneten *PLS*-Modell *2H* mit

5 Hauptkomponenten haben sie einen hohen Einfluss und werden schlecht beschrieben. Nach dem Überprüfen der spektralen Messdaten dieser Proben werden sie als Fehlmessung interpretiert. Nach dem Entfernen der Proben 79 und 410 aus dem Datensatz wird ein neues Modell 2H-2 unter gleichen Validierbedingungen berechnet.

Die charakteristischen Werte des *PLS*-Modells 2H und neu berechneten *PLS*-Modelle 2H-1 und 2H-2 sind der Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Charakteristische Werte der *PLS*-Modelle für die Berechnung der Auftragsmenge (*RMSEC* Kalibrierfehler, *RMSECV* Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Vorbehandlung | <i>PLS</i> -Faktoren | <i>RMSEC</i> [g/m ²] | <i>RMSECV</i> [g/m ²] | R^2 |
|--------|---|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| 2H | EMSC | 5 | 12,7 | 15,4 | 0,89 |
| 2H-1 | Ohne Proben unter 25 g/m ² | 5 | 12,1 | 15,7 | 0,88 |
| 2H-2 | Ohne Proben unter 25 g/m ² und zwei Ausreißer | 5 | 11,4 | 13,5 | 0,89 |

Nach der Reduzierung des Kalibrierbereiches durch die Entfernung der Proben mit der Auftragsmenge unter 25 g/m² aus der Regressionsberechnung (*Modell 2H*) verringert sich der Kalibrierfehler *RMSEC* um ca. 0,4 g/m². Die anschließende Entfernung der Ausreißerproben (79 und 410, Abbildung 5.27) aus dem Kalibrierdatensatz trägt zur weiteren Reduzierung des Kalibrier- und Validierfehlers um 0,7 g/m² und 2,2 g/m² bei. Demzufolge zeigt das Modell 2H-2 mit Kalibrierfehler *RMSEC* von 11,4 g/m² und dem Validierfehler *RMSECV* von 13,5 g/m² sowie der Korrelation R^2 von 0,89 die besten Ergebnisse der Modellentwicklung.

Im nächsten Schritt wird versucht den Dekoreffekt durch die Aufteilung der Proben in Gruppen mit ähnlichen Farbgebung zu reduzieren. Dazu werden alle bei der Kalibrierung verwendeten Dekore in drei Gruppen ihrem Farbton entsprechend aufgeteilt. Neben der visuellen Einschätzung der Gruppenzugehörigkeit von Dekoren werden zu Gruppenbildung die Ergebnisse des Score-Diagrammes in der Abbildung 5.26 herangezogen. In der Tabelle 5.7 sind die Dekorgruppen aufgeführt.

Tabelle 5.7: Aufteilung der Dekore in Gruppen

| Gruppe | Farbe der Gruppe | Beispiel-Dekor der Gruppe | Dekor-Nummer |
|--------|----------------------------------|---|---|
| 1 | helle und mitteltonige Dekore |  | 1228, 1404(m) , 1424, 2946, 2951(h) , 3125, 3126, 3128, 3201, 3290, 3516, 3530 |
| | |  | |
| 2 | dunkle Dekore |  | 725, 1210, 2403 3127 , 3203, 3531, 4175 |
| 3 | eingefärbte Grundie- rung |  | 1329 |

Die Gruppe 1 beinhaltet helle und mittlere Dekore, die im Score-Diagramm (Abbildung 5.26) hauptsächlich im negativen Bereich der y-Skala (Faktor - 2) liegen. In der Gruppe 2 werden Kalibrierproben der dunklen Dekore zusammengefasst. Im Score-Diagramm befinden sie sich überwiegend im positiven Bereich der Scala. Das Dekor 1329 mit eingefärbten Grundierung bildet eine eigene Gruppe 3. Auf Grund der einmaligen Farbeigenschaft der Grundierung des Dekores 1329 und damit verbundene relative geringe Produktionshäufigkeit wird die Dekor-Gruppe 3 im Rahmen dieser Arbeit bei der Entwicklung der In-Line-Messung nicht weiter berücksichtigt.

Die Berechnung der *PLS*-Modelle für jede Dekor-Gruppe erfolgt durch eine Aufteilung des Modells 2H-2 in zwei *PLS*-Modelle. Dies geschieht durch die Trennung des Kalibrierdatensatzes des Modells 2H-2 in zwei Datensätze nach ihrer Zugehörigkeit zu jeweiligen Dekor-Gruppen. Das *PLS*-Modell für die Gruppe 1 (2H-2-Gr-1) wird berechnet, in dem aus dem Modell 2H-2 die Proben der Gruppe 2 entfernt werden. Für die Berechnung des *PLS*-Modells für die Gruppe 2 (2H-2-Gr-2) werden aus dem Modell 2H-2 Proben der Gruppe 1 entfernt. Die Validierung der berechneten Regressionsmodelle erfolgt durch Kreuzvalidierung mit 12 Proben pro Segment (19 Segmente) für die Dekor-Gruppe 1 und 6 Proben pro Segment (19 Segmente) für die Dekor-Gruppe 2. Die Parameter der berechneten *PLS*-Modelle für die Dekor-Gruppen sind in der Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Charakteristische Werte der PLS-Modelle (Dekor-Gruppen 1 und 2) für die Berechnung der Auftragsmenge (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Vorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC [g/m ²] | RMSECV [g/m ²] | R^2 |
|-----------|---------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|-------|
| 2H-2 | EMSC | 5 | 11,4 | 13,5 | 0,89 |
| 2H-2-Gr-1 | EMSC | 5 | 10,4 | 11,0 | 0,90 |
| 2H-2-Gr-2 | EMSC | 5 | 9,9 | 10,6 | 0,93 |

Aus Tabelle 5.8 wird ersichtlich, dass durch die Aufteilung der Proben in Dekor-Gruppen eine leichte Verbesserung des Kalibrier- und Validierfehlers insbesondere bei dem *PLS*-Modell der Dekor-Gruppe 2 gegenüber dem gesamten Modell *2H-2* erreicht wird. Bei dem Modell der Dekor-Gruppe 1 verringert sich der Fehler um 1,0 g/m² und der Validierfehler um 2,5 g/m² im Vergleich zum *PLS*-Modell. Die *RMSEC*- und *RMSECV*-Werte des *PLS*-Modells der Dekor-Gruppe 2 (*2H-2-Gr-2*) liegen bei 9,9 g/m² und 10,6 g/m², was eine weitere Reduzierung der Kalibrier- und Validierfehlers um 1,5 g/m² (*RMSEC*) und 2,9 g/m² (*RMSECV*) bedeutet.

In den Abbildungen 5.28 – 5.30 werden die Regressionsdiagramme der *PLS*-Modelle *2H-2*, *2H-2-Gr-1* und *2H-2-Gr-2* dargestellt, in denen die gemessenen Auftragsmengen gegen die von dem jeweiligen Modell berechnete Auftragsmenge aufgetragen werden.

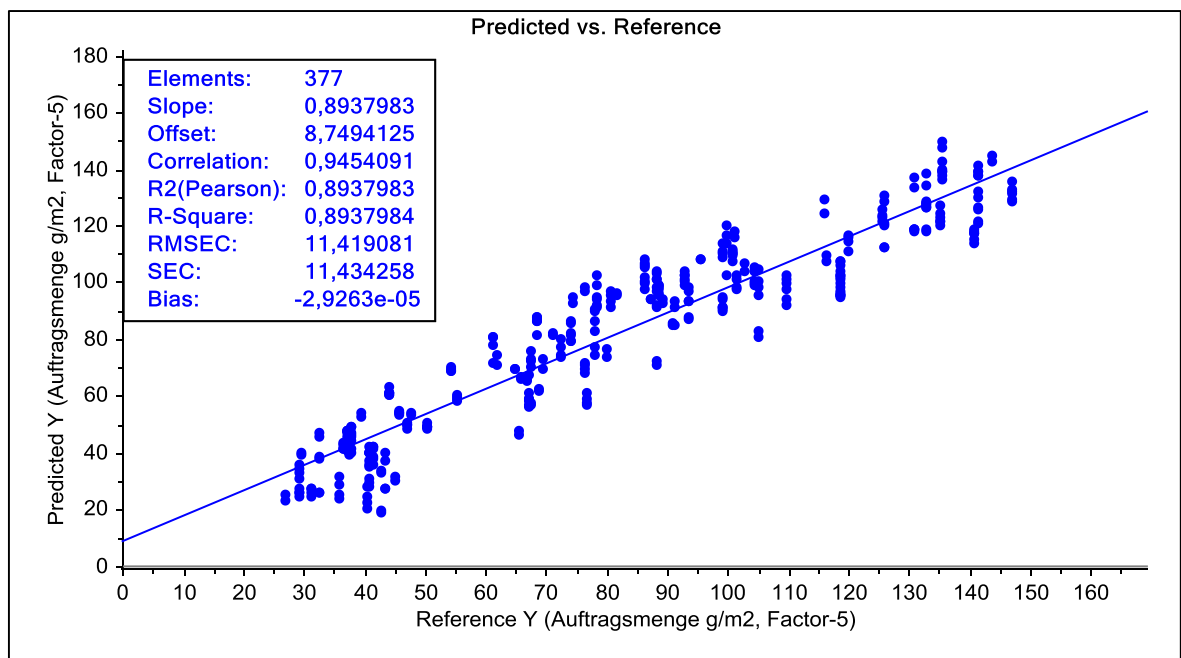


Abbildung 5.28: Regressionsdiagramm des PLS-Modells *2H-2*

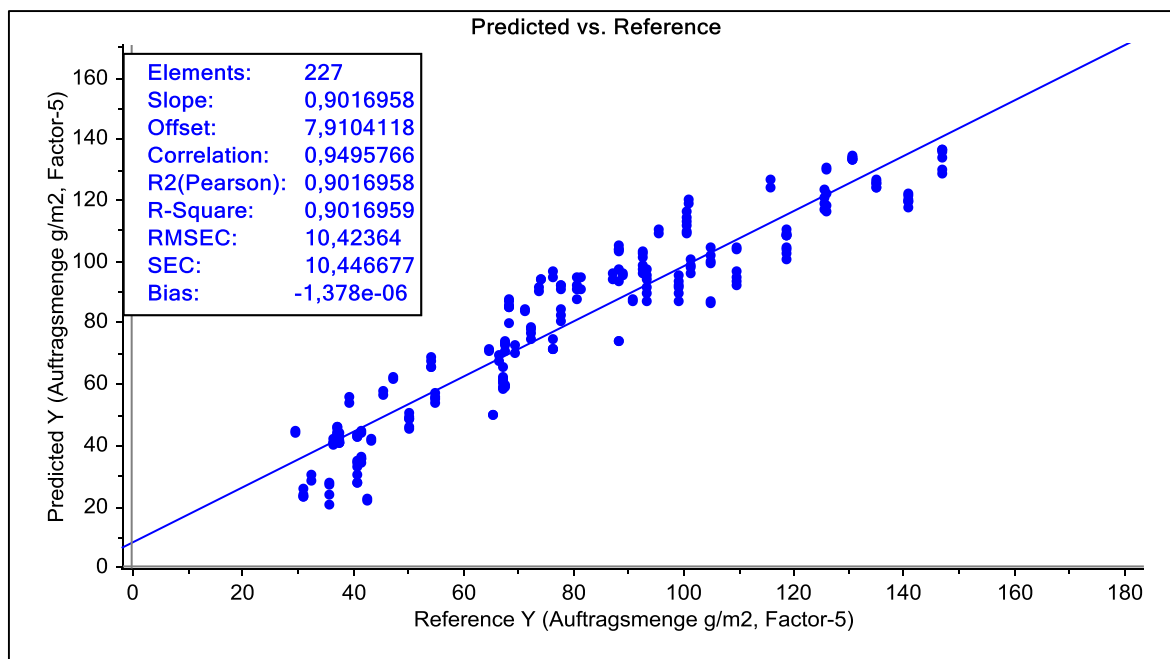


Abbildung 5.29: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 2H-2-Gr-1

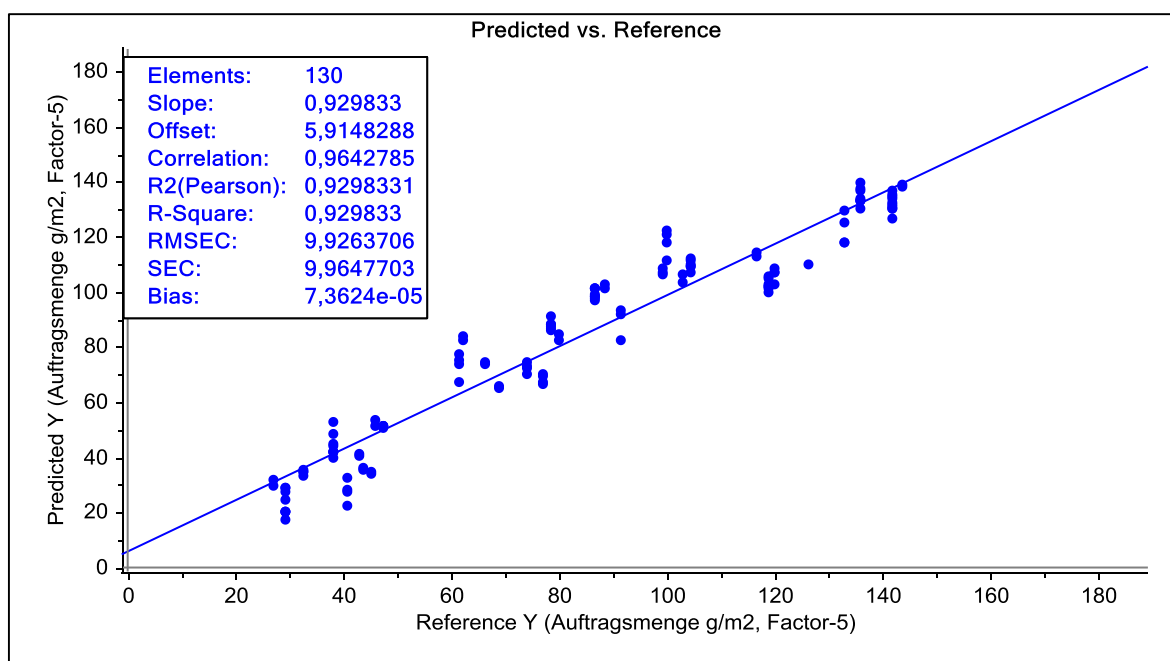


Abbildung 5.30: Regressionsdiagramm des PLS-Modells 2H-2-Gr-2

Im nächsten Schritt soll ein weiterer Ansatz zum Kompensieren des störenden Dekoreffekts auf die NIR-Messung durch die Entwicklung eines Regressionsmodells für jedes einzelne an der Flüssiglinie produzierte Dekor untersucht werden. Auf Grund des hohen Zeitaufwandes für die Erstellung eines Kalibrierdatensatzes für jedes Dekor wird in Rahmen dieser Auswertung ein Modell für das Dekor 1404 berechnet. Für die Entwicklung eines PLS-Modells für das Dekor 1404 wird ein Datensatz mit insgesamt 32 NIR-Spektren bei der Kalibrierung vermessenen Referenzproben verwendet. Die Validierung erfolgt durch Kreuzvali-

dierung mit 3 Proben pro Segment. Die Datenvorbehandlung wird wie auch bei den vorherigen *PLS*-Modellen mit *EMSC*-Korrektur durchgeführt. In der Tabelle 5.9 sind die Parameter des Modells für das Dekor 1404 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Parameter des *PLS*-Modells (Dekor 1404) für die Berechnung des Harzauftrages (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Vorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC | RMSECV | R^2 |
|----------|---------------|--------------|---------------------|---------------------|-------|
| | | | [g/m ²] | [g/m ²] | |
| 5H-D1404 | EMSC | 5 | 6,1 | 7,4 | 0,97 |

Aus der Tabelle 5.9 ergibt sich, dass die Berechnung eines Modells für das Dekor 1404 zur weiteren Reduzierung des Kalibrierfehlers um etwa 4,5 g/m² und des Validierfehlers um 4 g/m² im Vergleich zum Gruppen-Modell *2H-2-Gr-I* führt.

Die Abbildung 5.31 zeigt das Regressionsdiagramm der *PLS*-Modells *5H-D1404*, in dem die gemessene Auftragsmenge gegen die von dem Modell berechnete Auftragsmenge aufgetragen wird.

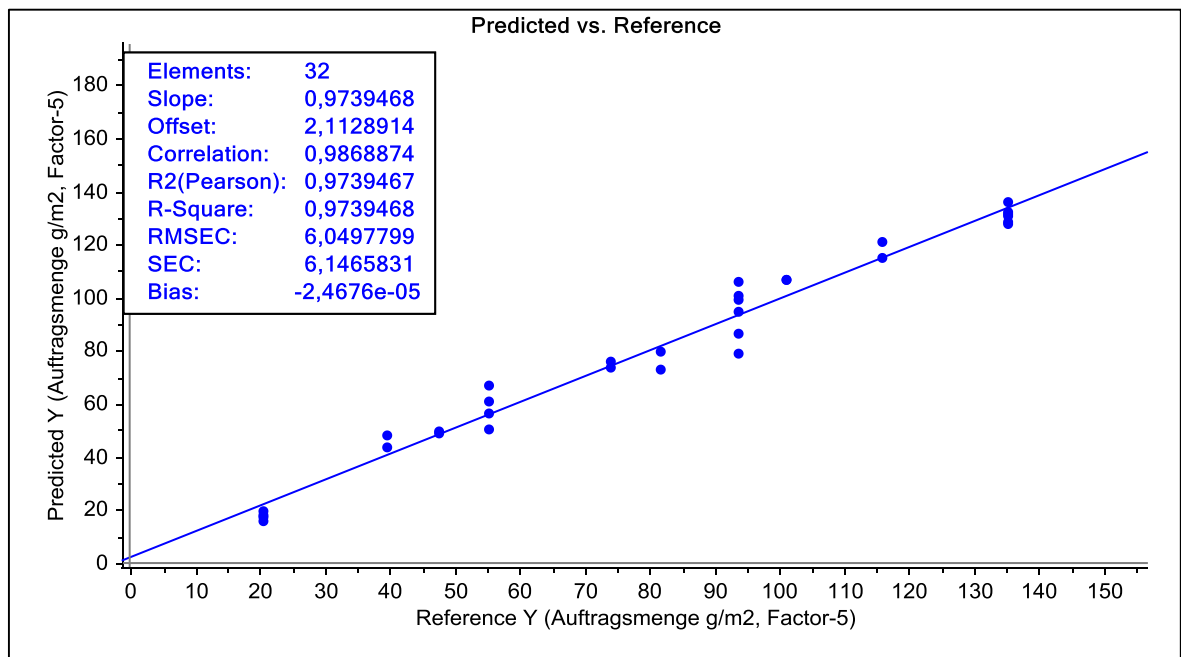


Abbildung 5.31: Regressionsdiagramm des *PLS*-Modells *5H-D1404*

Bei Vergleich der Score-Diagramme der *PLS*-Modelle *2H-2* (Abbildung 5.26) und *5H-D1404* (Abbildung 5.32) wird ersichtlich, dass die Reduzierung des Dekor-Effekts, der durch die zweite Hauptkomponente im gesamten Modell mit 9 % bestimmt wird, zur Erhöhung des Erklärungsanteils der ersten Hauptkomponente im Modell für das Dekor 1404 beiträgt.

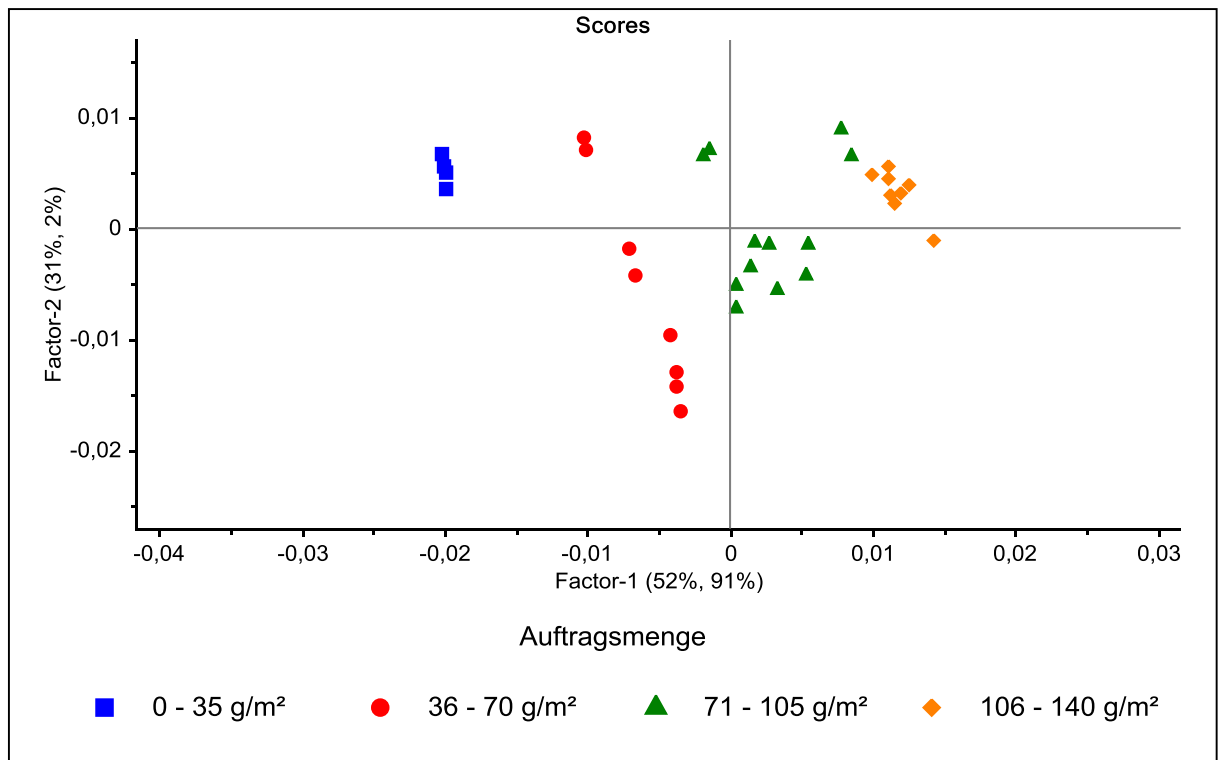


Abbildung 5.32: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 5H-D1404

In beiden Modellen wird die Auftragsmenge durch die erste Hauptkomponente erklärt. Im Modell 2H-2 liegt der Erklärungsanteil der ersten Komponente bei 71 %. Ohne Dekor-Effekt wird im Modell 5H-D1404 durch die erste Hauptkomponente 91 % der Varianz erklärt. Dies führt zur Reduzierung der optimalen Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten und Verringerung des Kalibrier- und Validierfehlers.

Die PLS-Modelle der Dekor-Gruppen 2H-2Gr-1, 2H-2Gr-2 und das gesamte Modell 2H-2 werden für die In-Line-Messung der Auftragsmenge der Overlay-Schicht an der Flüssiglinie ausgewählt.

Zum Schluss der Modellentwicklung zur Bestimmung der gesamten Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie werden beide Gruppen-Modelle 2H-2Gr-1 und 2H-2Gr-2, sowie das PLS-Modell 2H-2 auf die Robustheit gegenüber des Temperatureinflusses untersucht. Dazu werden zwei Proben mit unterschiedlichen Dekoren 4175 und 2951 verwendet. Beide Proben werden dreimal mit dem Overlay-Harz beschichtet und nach jedem Auftrag drei- bis viermal getrocknet. Nach jedem Trocknungsschritt werden die Proben jeweils zweimal mit dem NIR-Messgerät vermessen. Die Oberflächentemperatur der Proben liegt nach dem ersten Trocknen bei etwa 40 °C und nimmt bei jedem weiteren Trockenschritt zu. Nach dem letzten Trocknen steigt die Oberflächentemperatur bis auf 70 °C. Die Probe mit dem Dekor 2951 (Dekor-Gruppe 1) wird mit dem Modell 2H-2Gr-1 und die Probe mit dem Dekor 4175 (Dekor-Gruppe 2) mit dem Modell 2H-2Gr-2 berechnet. Zusätzlich erfolgt die Berechnung der Auftragsmenge der beiden Proben mit dem Modell 2H-2. In der Abbildung 5.33 sind die aufgetragenen und bei unterschiedlichen Temperaturen berechneten Mengen der Overlay-Schicht dargestellt.

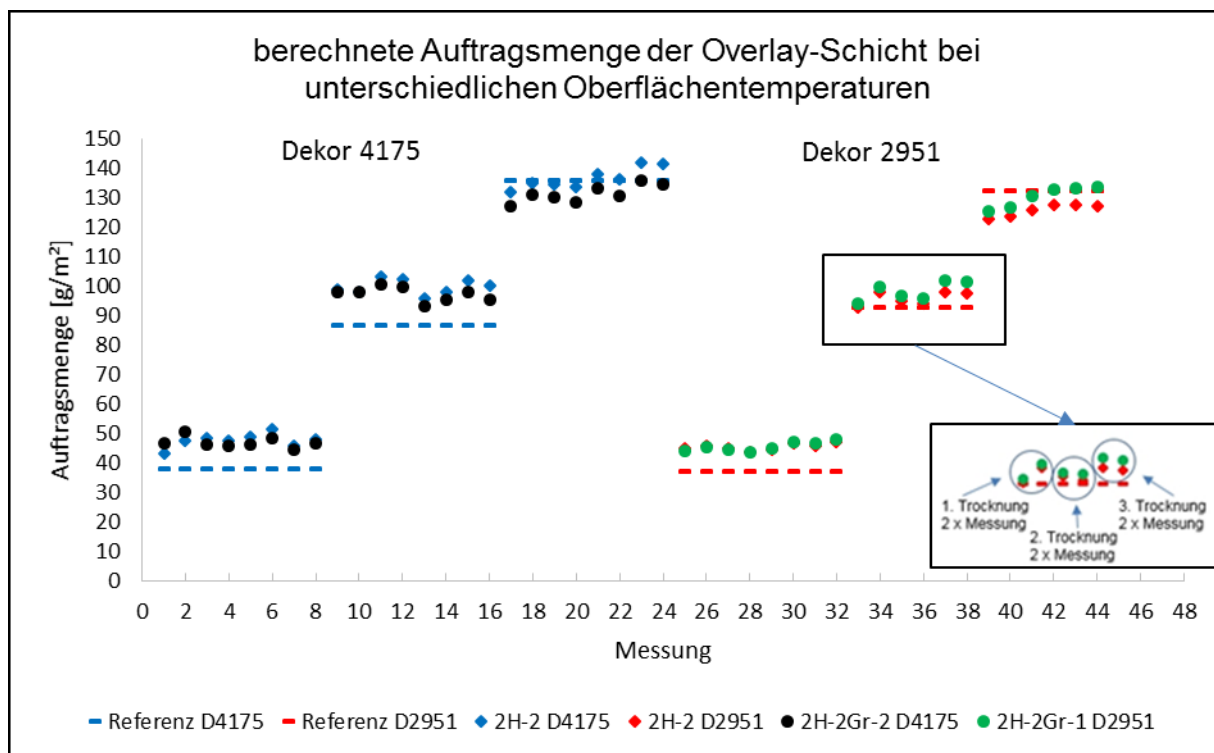


Abbildung 5.33: Tatsächliche und berechnete Auftragsmenge der Referenzproben bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen

Bei den in der Abbildung 5.33 gezeigten Werten der berechneten Auftragsmenge nach verschiedenen Trocknungsschritten und bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen ist kein systematischer temperatur- und trocknungsabhängiger Fehler erkennbar. Bei allen drei Modellen zeigen die berechneten Auftragsmengen beim Temperaturabfall zwischen der ersten und zweiten Messung eine zufällige Verteilung der Messwerte. Bei zunehmender Temperatur, die durch die wiederholte Trocknung der Probe eingestellt wird, zeigen die berechneten Werte ebenfalls keine einseitige Abweichung von dem Referenzwert.

b) Diskussion: Modellentwicklung für die Bestimmung der Harzauftragsmenge

Die Hauptvariation der für die Kalibrierung aufgenommenen NIR-Spektren wird durch den Dekoreffekt bestimmt. Neben dem Dekoreinfluss werden die Spektren durch Streueffekte an der Oberfläche der Beschichtung, die nach jedem Trockenschritt durch die fortschreitende Polykondensation des MF-Harzes weiter aushärtet, beeinflusst. Weiterhin nimmt der Anteil der Feststoffpartikel (Korund und Glaskugeln) in der Beschichtung, die als Streuzentren des einfallenden Lichtes agieren, mit jedem weiteren Overlay-Auftrag zu.

Die Basislinien- und Streueffekte werden in Bezug auf die Kalibrier- und Validierfehler der berechneten *PLS*-Modelle am wirksamsten mit der Vorbehandlungsmethode *EMSC* reduziert.

Die Möglichkeit zur Kompensierung der Farbeffekte neben den Streueffekten mit Hilfe der Datenvorbehandlung *EMSC* wird auch in den Arbeiten von Wang aus dem Jahr 2011 gezeigt. [Wang 2011]

In den Forschungsarbeiten von Kandelbauer et al. zur Online-Messung verschiedener Parameter von denen mit Harz imprägniertem Papieren wird auf die gleiche Farbproblematik eingegangen. Dort wird gezeigt, dass bei einem weißen Dekorpapier eine Korrelation R^2 von 0,995 erreicht werden kann. Bei andersfarbigen Dekoren wird die Präzision geringer und bei Imprägnaten, die mit schwarzem Dekorpapier hergestellt wurden, zeigen die Regressionsmodelle keine sinnvolle Messergebnisse mehr. Um den Farbeffekt in das Kalibriermodell einzubeziehen, wird von Kandelbauer vorgeschlagen eine Kalibrierung aus häufig verwendeten und deutlich unterschiedlichen Dekoren zu verwenden. [Kandelbauer 2010]

Zusätzlich zur mathematischen Vorbehandlung der NIR-Spektren, die den Dekoreffekt nicht vollständig eliminiert, wird die Reduzierung des dekorbedingten Effektes durch Aufteilung der Proben in Gruppen mit ähnlicher Dekorfarbe durchgeführt.

Dabei zeigen die Gruppen-Modelle (*2H-2Gr-1*, *2H-2Gr-2*) eine Verbesserung der Messqualität gegenüber dem gesamten Modell *2H-2*.

Der weitere Ansatz zur Reduzierung des störenden Dekoreffektes durch die unabhängige Kalibrierung einzelner Dekore führt zur Verringerung des Kalibrierfehlers auf 6,1 g/m² und des Validierfehlers auf 7,4 g/m² sowie zu einer signifikanten Steigerung des Bestimmtheitsmaßes R^2 von 0,97. Dieser Ansatz wird auf Grund des hohen Aufwandes bei der Kalibrierung und anschließenden Validierung der Modelle im Produktionsprozess im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Die *PLS*-Modelle *2H-2Gr-1*, *2H-2Gr-2* und *2H-2* mit jeweils 5 *PLS*-Komponenten werden für die In-Line-Messung der Auftragsmenge des Overlay-Harzes an der Flüssiglinie getestet. Dabei zeigt das Modell *2H-2* den größten Kalibrierfehler von 11,4 g/m² in Vergleich zu den beiden Gruppen-Modellen.

Der Kalibrierfehler von 11,4 g/m² kann mit Bezug auf die Referenz-Methodik als hinreichend gut angesehen werden. Neben den in Kapitel 5.2.b beschriebenen Wiegefehlern treten bei der Aufnahme der Referenzspektren verschiedene störende Streueffekte auf, die von der Streuung des Lichts an den in der Overlay-Schicht enthaltenden Feststoffen (Korund und Glaskugeln) herrühren. Der Anteil der Feststoffe an der Beschichtung der Kalibrierproben liegt bei ca. 30 Gew.-%. Außerdem wird der Kalibrierfehler durch den systematischen Dekoreffekt bestimmt.

Die Robustheit der entwickelten *PLS*-Modelle gegenüber der Temperatur wird durch Vermessen der Kalibrierproben mit unterschiedlichen Oberflächentemperatur zwischen 40 °C – 70 °C erreicht. Somit wird die temperaturabhängige Variation in den Spektren bei der Modellberechnung erfasst.

In dem Patent *WO 2007/021235* wird ebenfalls beschrieben, dass es möglich ist, bei der Online-Messung der Harzmenge mit einer geeigneten Datenvorbehandlung die prozessbedingte Temperaturschwankungen in ein *PLS*-Modell zu integrieren. Dort wird ein *PLS*-Modell in einem Kalibrierbereich zwischen 45 – 70 g/m² entwickelt, das bei der Verwendung von 11 *PLS*-Komponenten einen Messfehler von 2,32 g/m² und eine Korrelation R^2 von 0,88 aufweist. [WO 2007021235]

c) In-Line-Messung der Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie

Für die In-Line-Messung der Auftragsmenge an der Fertigungslinie werden die drei gewählten Modelle im NIR-Messsystem installiert. Das Messsystem wird wie in Kapitel 4.3.b gezeigt an der Flüssiglinie aufgebaut. Die Berechnung der Auftragsmenge läuft mit allen drei für die In-Line Messung entwickelten Modellen gleichzeitig und die Visualisierung der Messwerte erfolgt in einem Diagramm über die Zeit. Die Ermittlung der aufgetragenen Menge der Overlay-Schicht erfolgt durch Auswiegen nach den einzelnen Auftragswerken. Dazu wird die Produktion aus sicherheitstechnischen Gründen für 15 Minuten angehalten und die Auftragswerke werden herausgefahren. Anschließend wird die Auftragsmenge jedes Werkes ermittelt. Die durch Auswiegen bestimmte gesamte Auftragsmenge der Overlay-Schicht wird dann mit der NIR-ermittelten Auftragsmenge verglichen.

In den Abbildungen 5.34 und 5.35 werden zeitliche Verläufe der berechneten Auftragsmengen für 6 verschiedene Dekore und die dazugehörigen Referenzwerte dargestellt. Die verwendeten Dekore beinhalten drei helle Dekore der Gruppe 1 (Abbildung 5.34) und drei dunkle Dekore der Gruppe 2 (Abbildung 5.35), wobei die Dekore D3126, D3128 (Gruppe 1) und D1210, D3127 (Gruppe 2) für die Modellentwicklung verwendet wurden. Die übrigen zwei Dekore D1418 und D2359 werden ihrem Farbton entsprechend der Gruppe 1 und der Gruppe 2 zugeordnet. Die zeitlichen Verläufe werden in den Diagrammen jeweils auf die letzten zehn Minuten begrenzt dargestellt und am Ende der jeweiligen Messung wird die tatsächliche Auftragsmenge durch Auswiegen ermittelt.

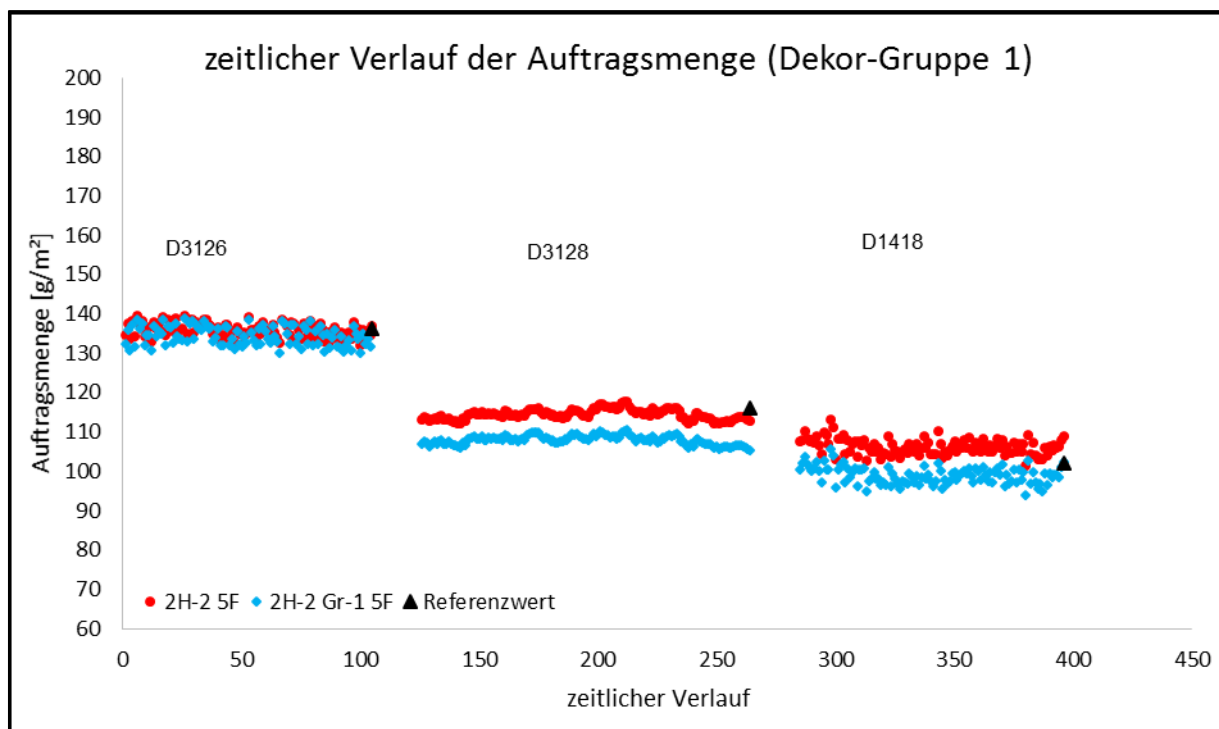


Abbildung 5.34: Die berechnete Auftragsmenge der Proben der Dekor-Gruppe 1 über die Zeit kodiert als fortlaufende Nummer

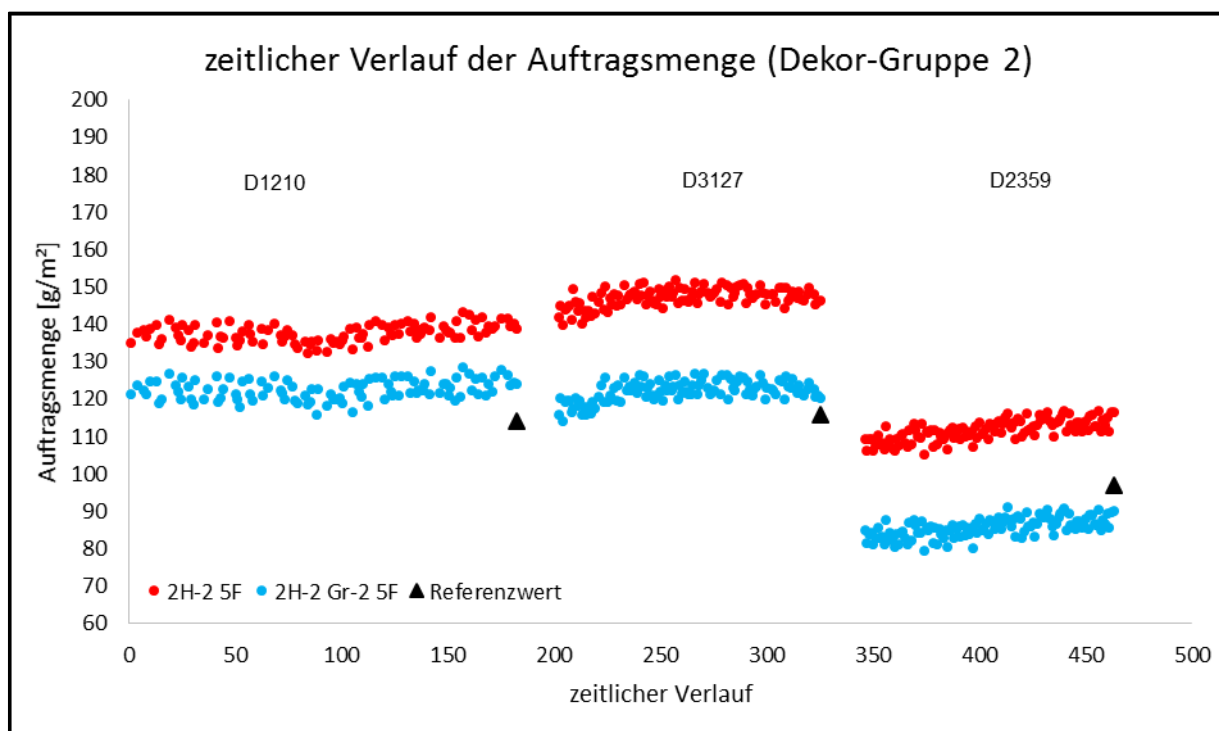


Abbildung 5.35: Die berechnete Auftragsmenge der Proben der Dekor-Gruppe 2 über die Zeit kodiert als fortlaufende Nummer

Wie in der Abbildung 5.34 gezeigt wird, haben die berechneten Werte der Auftragsmenge für Proben der Dekor-Gruppe 1 eine gute Übereinstimmung mit den ermittelten Referenzwerten. Die Referenzwerte liegen im Bereich der Kalibrierfehler von beiden Modellen (2H- 2: $RMSEC = 11,4 \text{ g/m}^2$, 2H-2 Gr-1: $RMSEC = 10,4 \text{ g/m}^2$). Auch bei den Proben des bei

der Kalibrierung nicht vorkommenden Dekores D1418 wird die Auftragsmenge gut durch beide Modelle bestimmt.

Bei der In-Line-Messung der Auftragsmenge von den Proben der Dekor-Gruppe 2 zeigt das Gruppen-Modell *2H-2 Gr-2* gute Ergebnisse mit Genauigkeiten im Bereich des Kalibrierfehlers des Modells (*2H-2 Gr-2*: $RMSEC = 9,9 \text{ g/m}^2$). (Abbildung 5.35). Das allgemeine Modell *2H-2* zeigt bei der Berechnung der Auftragsmenge von den Proben der Dekor-Gruppe 2 eine systematische Abweichung der Messwerte von bis zu 25 g/m^2 .

Durch den Vergleich des Modells *2H-2* mit den beiden Gruppen-Modellen lässt sich erkennen, dass mit dem gesamten Modell *2H-2* hauptsächlich höhere Werte berechnet werden als mit den Gruppen-Modellen. Wobei bei dem *PLS*-Modell der Dekor-Gruppe 2 (*2H-2 Gr-2*) die systematische Abweichung der berechneten Auftragsmenge größer ausfällt, als bei dem Modell der Dekor-Gruppe 1.

Des Weiteren ist eine Schwankung der einzelnen Werte innerhalb einer Messreihe erkennbar, die sich durch das mehrfarbige Muster des aufgedruckten Dekores erklären lässt.

Die Einstellung der Produktqualität an der Flüssiglinie erfolgt hauptsächlich durch eine Variation der Auftragsmenge der Overlay-Schicht und der Trocknerleistung. Aus diesem Grund soll im nächsten Schritt der Einfluss der absichtlichen Variation von Prozessparameter auf die In-Line-Messung untersucht werden. Zu diesem Zweck werden während der laufenden Produktion die Auftragsmenge der ersten Auftragswalze um 10 g/m^2 erhöht. Bei der erhöhten Auftragsmenge wird die Trocknerleistung durch die Erhöhung der Umdrehungszahl der Umluftventilatoren der ersten drei Trockner von 75 % auf 100 % Leistung und dann auf 50 % Leistung eingestellt. Bei jeder Trocknereinstellung werden jeweils nur 8 Platten produziert, um die Anzahl der Ausschussplatten möglichst gering zu halten. Anschließend werden die Trocknerleistung und die Auftragsmenge der ersten Auftragswalze auf die Ausgangswerte zurückgestellt. Die Abbildung 5.36 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Auftragsmenge bei der planmäßigen Veränderung der Prozessparameter am 31.07.2015.

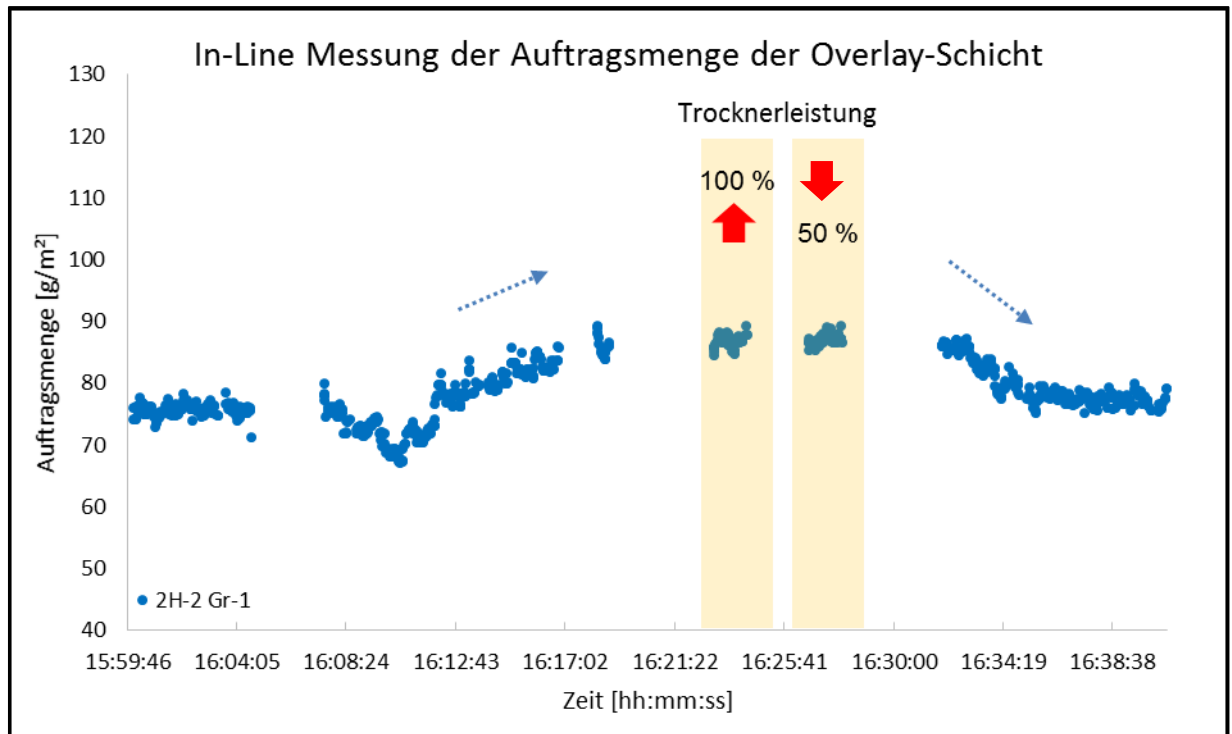


Abbildung 5.36: Zeitlicher Verlauf der Auftragsmenge, PLS-Modell 2H-2 Gr-1 (In-Line Messung am 31.07.2015, D3530)

Aus dem in der Abbildung 5.36 dargestellten Verlauf der gemessenen Auftragsmenge ist erkennbar, dass die Erhöhung der Auftragsmenge um 16:12:43 und anschließende Reduzierung um 16:32:06 genau durch die In-Line-Messung wiedergegeben werden. Des Weiteren wird die Robustheit des verwendeten *PLS*-Modells gegenüber Temperatureinfluss bestätigt. So zeigen die berechneten Werte einen stabilen Trend bei der erhöhten Trocknerleistung (100 %) zwischen 16:22:54 - 16:24:02 und reduzierter Leistung der Trockner (50 %) zwischen 16:26:39 - 16:27:58.

d) Diskussion: In-Line Messung der Harzauftragsmenge an der Flüssiglinie

Bei der Ermittlung der Auftragsmenge an der Flüssiglinie durch Auswiegen wird die Genauigkeit der Referenzwerte durch den bei der Kalibrierung im Kapitel 5.3.b besprochenen Wiegefehler bestimmt. Außerdem erfolgt das Auswiegen nicht im Betriebszustand der Anlage, was nicht sicher die Verhältnisse in der realen Produktion widerspiegelt. Während der Produktion ist durch die permanente Abnahme und Nachdosierung in Vorrats- und Auftragsbehälter ein kontinuierlicher Materialfluss gegeben, der Temperatur- und Viskositätsänderungen des Overlay-Harzes vermeidet.

Die Messung der Auftragsmenge der Overlay-Schicht mit einem gesamten *PLS*-Modell, das alle bei der Kalibrierung verwendeten Dekore beinhaltet, zeigt starke dekorbedingte Abweichungen der berechneten Werte von den Referenzwerten. Insbesondere bei den dunklen Dekoren wird eine hohe systematische Messabweichung ermittelt (bis zu 25 g/m²).

Durch die Aufteilung des gesamten Modells in zwei Gruppen-Modelle nach der Farbe der produzierten Dekore wird die systematische (dekorabhängige) Abweichung reduziert, was zur Steigerung der Genauigkeit der In-Line-Messung führt. Dabei wird auch die Auftragsmenge der bei der Kalibrierung nicht vorkommenden Dekore (Abbildungen 5.19, 5.20) gut durch beide Modelle geschätzt. Das zeigt, dass nicht jedes an der Anlage produzierte Dekor im *PLS*-Modell erfasst werden muss. Für die NIR-Messung der Auftragsmenge auf den HDF-Platten mit unterschiedlichen Dekoren ist es ausreichend aus wenigen Vertretern jeder Dekorgruppe ein Regressionsmodell zu entwickeln, das auf die gesamte Gruppe angewendet werden kann.

Die routinemäßige Überwachung der Auftragsmenge der Overlay-Schicht an der Produktionsanlage kann je nach produziertem Dekor mit entsprechendem Gruppen-Modell erfolgen. Dazu werden die gebildeten zwei Gruppen der Dekore um die restlichen Dekore, die bei der Kalibrierung nicht verwendet wurden, bezüglich ihrer Farbgebung erweitert.

Das Ergebnis der Modellentwicklung sind zwei robuste *PLS*-Modelle, die zur routinemäßigen Überwachung der Auftragsmenge der Overlay-Schicht eingesetzt werden können.

Bei der In-Line-Messung an der Flüssiglinie wird die gesamte aufgetragene Menge der Overlay-Schicht jeder Platte bestimmt, ohne dabei den Produktionsprozess zu beeinträchtigen, was bei dem Bestimmen der Auftragsmenge durch Auswiegen nicht der Fall ist. Das Auswiegen der einzelnen Auftragswerke kann nur wie schon oben erwähnt bei der stehenden Anlage erfolgen, dauert mindestens eine Stunde und wird mehrmals in der Woche durchgeführt. Die NIR-Messung ermöglicht dagegen die Auftragsmenge im laufenden Prozess zu messen und bei Bedarf auch schnell in den Prozessablauf einzugreifen.

Bei der routinemäßigen Prozessüberwachung sollen die verwendeten *PLS*-Modelle durch punktuelle Bestimmung der Referenzwerte validiert werden. Die Verwendung eines neuen Harzes oder eine Rezepturänderung erfordert eine Überprüfung der Messgenauigkeit der verwendeten *PLS*-Modelle.

Weiterhin kann die Erweiterung des Kalibrierdatensatzes um die Proben der im Modell nicht verwendeten Dekore erfolgen, um die gesamte Dekorvarianz modellseitig abzubilden und somit eine höhere Genauigkeit der NIR-Messung zu erreichen.

5.4 Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie

a) Untersuchung der Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung

Vor der eigentlichen Entwicklung einer Kalibrierung zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung wird die räumliche Verteilung der Abriebfestigkeit auf einer HDF-Platte untersucht, um eine spätere repräsentative Probennahme der Referenzwerte zu gewährleisten.

Die Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung wird wie im Kapitel 4.4 a beschrieben durchgeführt. Die Abbildung 5.37 zeigt die räumliche Verteilung der Verschleißfestigkeit ausgedrückt im Verhalten gegenüber Abriebbeanspruchung auf einer mit flüssigem Overlay beschichteten und verpressten HDF-Platte. Dabei geben die Abriebwerte die Anzahl der Umdrehungen an, die die mit Schleifpapier beklebten Reibrollen bis zur Freilegung des Dekores vollführt haben.

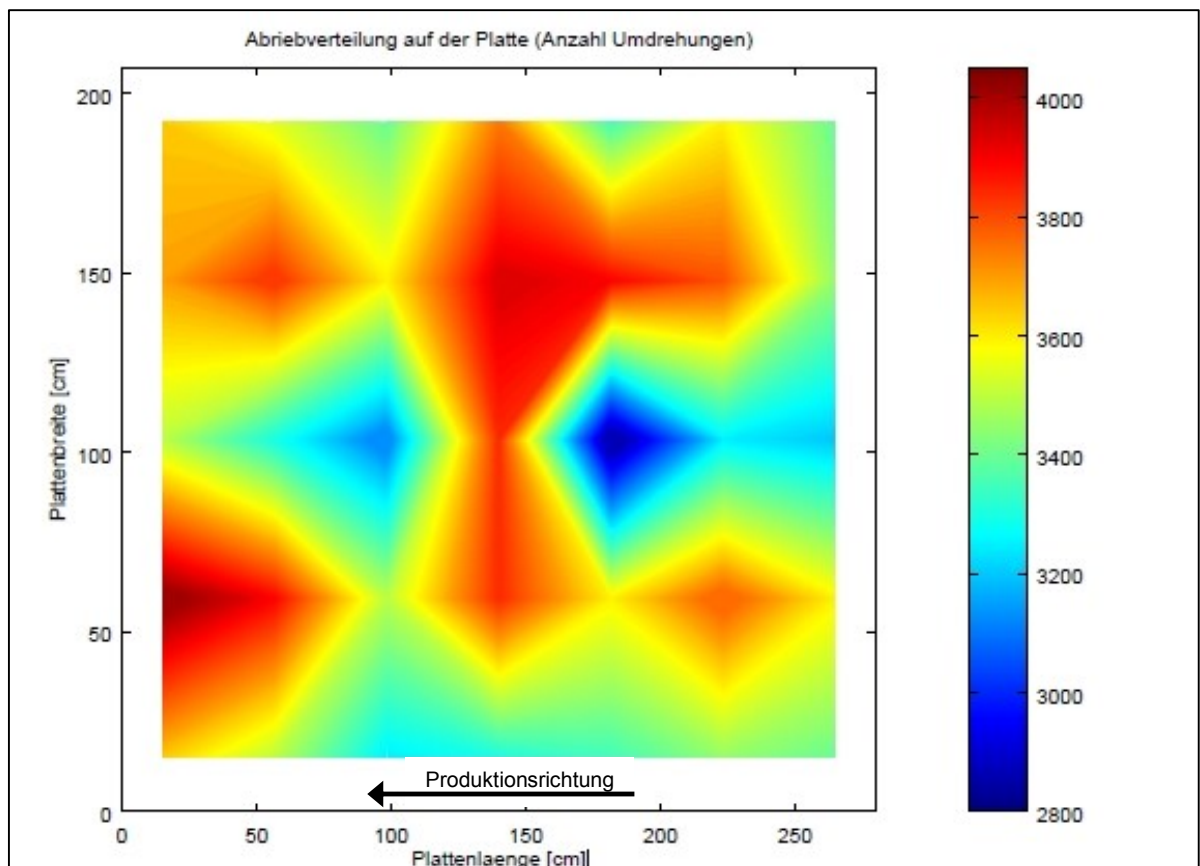


Abbildung 5.37: Räumliche Verteilung der Abriebfestigkeit auf einer HDF-Platte (produziert am 06.05.2015)

Wie die Abbildung 5.37 zeigt, ist das Verhalten gegenüber Abriebfestigkeit der Beschichtung sehr ungleichmäßig auf der Platte verteilt. Die Schwankung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung beträgt innerhalb einer Platte bis zu 30 %.

Auffällig ist, dass das Verhalten gegenüber der Abriebbeanspruchung im mittleren Bereich (längst zu Produktionsrichtung) niedrigere Werte aufweist als auf den Außenseiten.

Die Untersuchungen zur Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung auf weiteren Proben zeigen ein ähnliches Muster.

Die Hauptursache für die ungleichmäßige Verteilung des Verhaltens gegenüber der Abriebbeanspruchung ist die inhomogene Verteilung der verschleißhemmenden Feststoffe in der Beschichtung. Dabei wird das Verhalten gegenüber Abriebbeanspruchung hauptsächlich durch die Menge der verschleißhemmenden Partikel in der Beschichtung bestimmt.

Aus der Verteilung der Abriebwerte auf der Platte lässt sich vermuten, dass im Beschichtungsprozess quer zu Produktionsrichtung in der Mitte der Platten weniger Feststoffe aufgetragen werden, als auf den Außenseiten.

Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche Auftragung der verschleißhemmenden Partikel auf die Platten an der Flüssiglinie ist das ungleichmäßige Sedimentationsverhalten der Feststoffe über die gesamte Breite der Auftragswalze. Beim Dosieren der Harzmischung auf die Mitte der Auftragswalze werden die Feststoffe mit der Harzströmung von der Mitte nach außen abtransportiert. Im Laufe dieses Transportvorgangs läuft parallel ein Sedimentationsprozess ab. Zusätzlich summiert sich dieser Effekt über die alle vier Auftragswalzen auf. Somit können Bereiche auf den Platten entstehen, die einen hohen Anteil an verschleißhemmenden Feststoffen enthalten und dementsprechend auch hohe Abriebwerte aufweisen.

b) Erstellen eines Kalibrationsmodells zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie.

Die Aufnahme der Kalibrierspektren erfolgt wie im Kapitel 4.4 b beschrieben. Auf Grund der hohen Schwankung der Abriebwerte innerhalb einer Platte wird die Entnahme der Referenzproben zur Entwicklung eines Regressionsmodells auf die Bereiche der Platte begrenzt, bei denen die benachbarten Abriebwerte einer relativen Schwankung von maximal 10 % unterliegen. Des Weiteren erfolgt die Probennahme an den Stellen, an denen die NIR-Spektren aufgenommen wurden.

Aus den drei Bestimmungen des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung einer Platte wird ein Mittelwert gebildet und dem gemittelten Spektrum der Platte, das aus 27 einzelnen Spektren gebildet wird, zugeordnet.

Auf diese Weise werden insgesamt 73 Platten mit unterschiedlichen Dekoren in der laufenden Produktion für die Erstellung eines Kalibriermodells mit dem NIR-Messsystem vermessen und anschließend auf das Verhalten gegenüber Abriebbeanspruchung geprüft. Die Werte der Abriebfestigkeit variieren zwischen 1850 und 4900 Umdrehungen.

Die Abbildung 5.38 zeigt die gemittelten NIR-Spektren, die für die Entwicklung eines *PLS*-Modells zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie aufgenommen wurden.

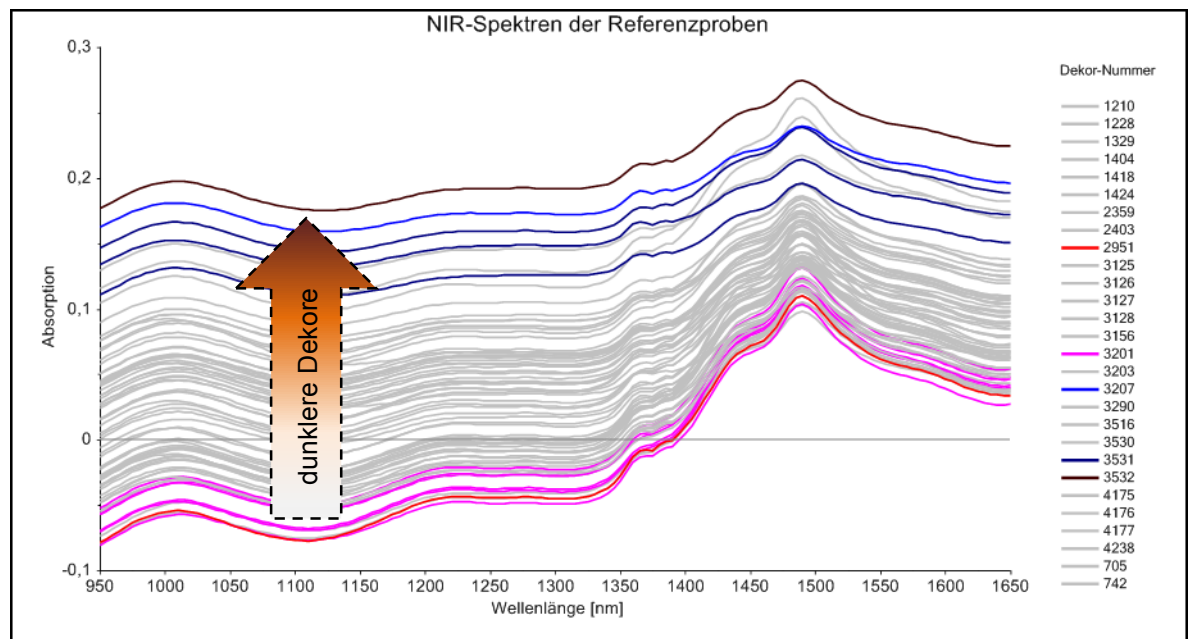


Abbildung 5.38: NIR-Spektren der Referenzproben (Verhalten gegenüber der Abriebbeanspruchung)

Wie die Abbildung 5.38 zeigt, wird die Hauptvarianz der aufgenommenen NIR-Spektren durch Basislinienverschiebung infolge der unterschiedlichen Farbigkeit der Referenzprobe bestimmt. Die hellen Dekore (zum Beispiel Dekor-Nummer 2951 oder 3201) zeigen niedrigere Absorptionswerte als die dunkel gefärbten Dekore (zum Beispiel Dekor-Nummer 3207, 3531 oder 3532).

Neben der Basislinienverschiebung ist eine leichte Formveränderung der Spektren erkennbar, die auf die Streuung an den Feststoffpartikeln zurückzuführen ist. Dabei nimmt insbesondere bei kürzeren Wellenlängen die Streuung des NIR-Lichtes mit steigendem Feststoffgehalt zu. So zeigt das Spektrum der Probe mit einem Wert des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung von 4750 Umdrehungen in der Abbildung 5.39 höhere Absorptionswerte bei längeren Wellenlängen und niedrigere Absorptionswerte bei kürzeren Wellenlängen als das Spektrum der Proben mit dem Wert des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung von 3650 Umdrehungen.

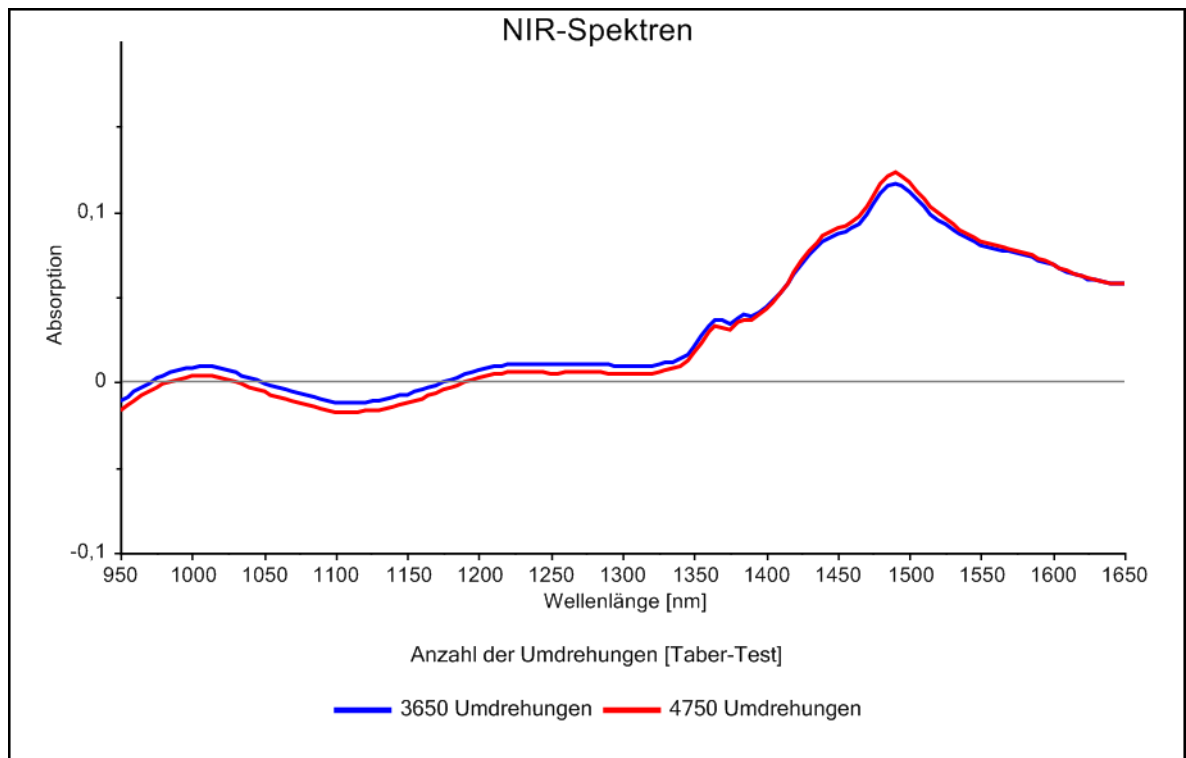


Abbildung 5.39: NIR-Spektren der Proben des Dekores 742 mit unterschiedlichen Werten bei der Bestimmung des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung [produziert am 08.09.2015]

Die aufgenommenen NIR-Spektren der Referenzproben beinhalten neben den chemischen Informationen der Beschichtung aus der Absorption durch chemische Bindungen, auch Informationen über die physikalische Beschaffenheit und Morphologie der Beschichtung aus der Streuung des NIR-Lichtes an den Feststoffpartikeln.

Zu Reduzierung der dekorbedingten Basislinienverschiebung wird derivative Datenvorbehandlung (erste und zweite Ableitung) mit der Glättung der Spektren nach *Savitzky-Golay* angewendet. Dabei erfolgt die Glättung über 11 Glättungspunkte.

Die Entwicklung der *PLS*-Modelle wird mit allen bei der Kalibrierung aufgenommenen Spektren durchgeführt. Die Validierung der berechneten Modelle erfolgt mit der Kreuzvalidierung. Dabei beinhaltet ein Validierungssegment Proben eines Dekors. Die Parameter der berechneten Regressionsmodelle sind in der Tabelle 5.10 zusammengefasst. Der Vergleich der berechneten Regressionsmodelle erfolgt in Bezug auf Bestimmtheitsmaß R^2 sowie Kalibrier- und Validierfehler (*RMSE*-Wert) des entsprechenden *PLS*-Modells.

Tabelle 5.10: Erste PLS-Modelle für die In-Line-Messung der Abriebfestigkeit. (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Vorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC [Anzahl der Umdrehungen] | RMSECV [Anzahl der Umdrehungen] | R^2 |
|--------|---------------|--------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------|
| 1_AI | Keine | 4* | 480 | 552 | 0,44 |
| 1_AI | Keine | 9 | 433 | 760 | 0,55 |
| 2_AI | 1.Ableitung | 2* | 519 | 570 | 0,35 |
| 2_AI | 1. Ableitung | 9 | 420 | 631 | 0,57 |
| 3_AI | 2. Ableitung | 4* | 479 | 564 | 0,45 |
| 3_AI | 2. Ableitung | 9 | 315 | 606 | 0,76 |

* vom Programm The Unscrambler vorgeschlagene optimale Anzahl der Hauptfaktoren

Der Vergleich der berechneten PLS-Modelle bei der Verwendung 9 PLS-Hauptfaktoren zeigt, dass die Datenvorbehandlung nach der zweiten Ableitung bessere Ergebnisse liefert, als die Vorbehandlung nach der ersten Ableitung. Die beste Vorhersagequalität wird bei dem Modell 3_AI mit dem Kalibrierfehler (RMSEC) von 315 Umdrehungen und dem Validierfehler (RMSECV) von 606 Umdrehungen, sowie dem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,76 erreicht

Für die weitere Modellentwicklung wird das PLS-Modell 3_AI mit den nach der zweiten Ableitung vorbehandelten Spektren verwendet. Zur Optimierung des Modells werden zunächst verschiedene graphischen Darstellungen des Modells analysiert.

Mit dem Score-Diagramm des Modells 3_AI, das in der Abbildung 5.40 dargestellt ist, werden Informationen einzelner PLS-Hauptfaktoren untersucht und Zusammenhänge innerhalb Kalibrierdatensatzes analysiert.

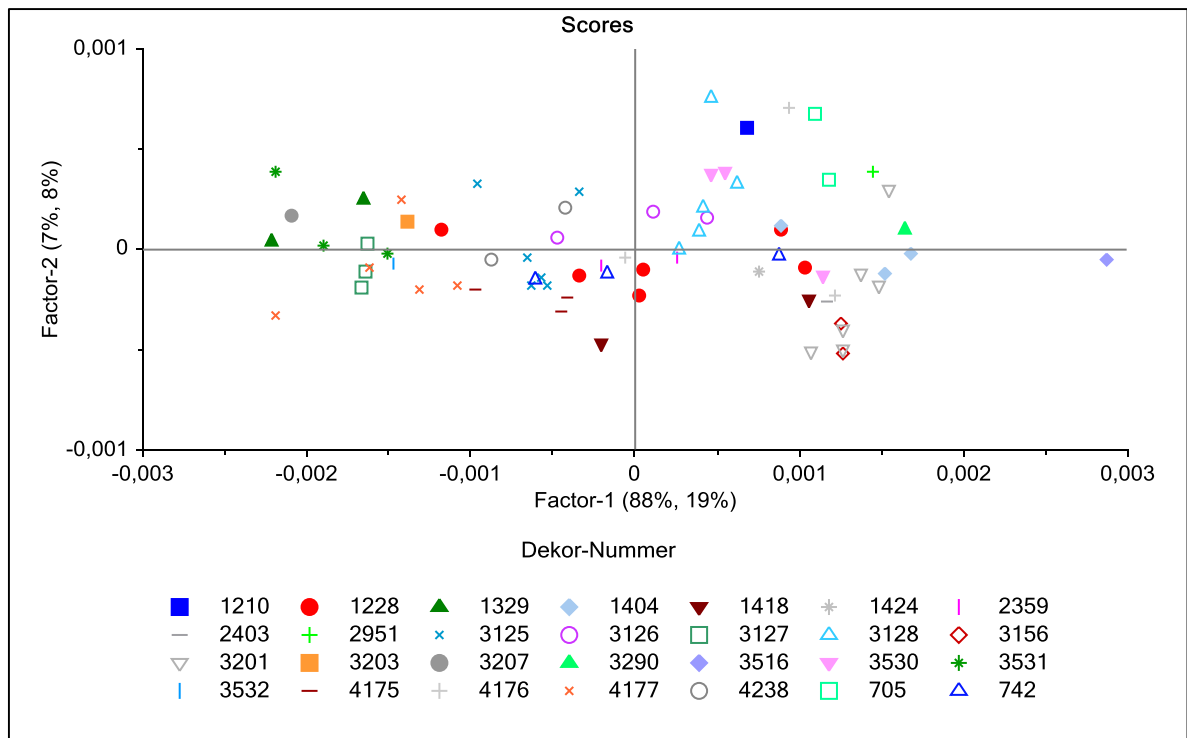


Abbildung 5.40: Das Score-Diagramm des PLS-Modells 3_A (nach Dekor-Nummer gruppiert.)

Die Hauptvarianz (88 %) des Datensatzes besteht trotz der Datenvorbehandlung in den unterschiedlichen Dekoren der Proben. Die dunklen Dekore (zum Beispiel Dekor-Nummer 4177) liegen im Score-Diagramm links und die hellen Dekore (zum Beispiel Dekor-Nummer 3516) rechts auf der Faktor-1 Achse. Die Farbvarianz wird durch die erste PLS-Komponente mit einem Erklärungsanteil von 19 % beschrieben. Die erklärte Varianz der weiteren Hauptfaktoren lässt sich nicht ohne weiteres graphisch interpretieren.

Nach der Hauptkomponente 9 trägt jede weitere PLS-Komponente jeweils weniger als 1 % zur gesamten Varianzerklärung bei. Aus diesem Grund werden nur die ersten 9 Komponenten bei der Modellentwicklung berücksichtigt. Die ersten 9 PLS-Komponenten erklären 76 % der Gesamtvarianz des Datensatzes.

Weiterhin wird mit der Hilfe des in der Abbildung 5.41 gezeigten Einfluss-Diagrammes das berechnete PLS-Modell auf die mögliche Ausreißer untersucht.

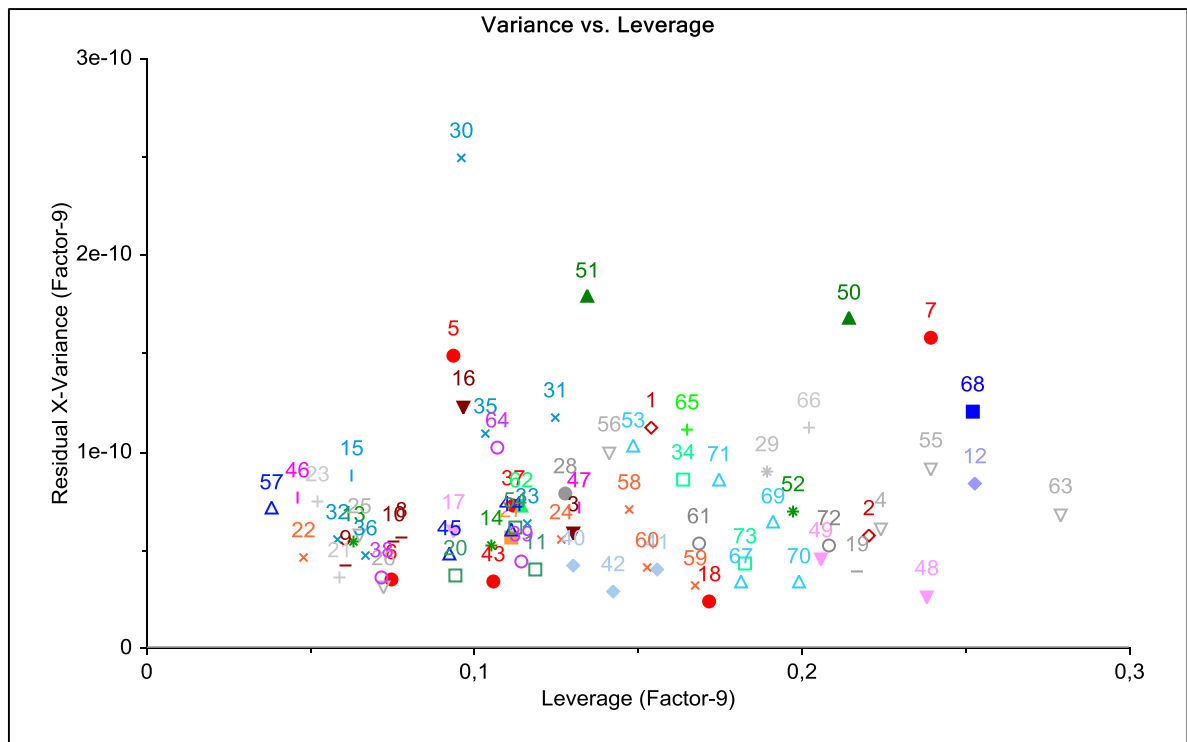


Abbildung 5.41: Das Einfluss-Diagramm des PLS-Modells 3_AI mit 9 Hauptkomponenten

Im Einfluss-Diagramm des berechneten Modells 3_AI mit 9 Hauptfaktoren bilden alle Proben eine Datenwolke. Keine Probe, die als potenzieller Ausreißer interpretiert werden kann, liegt signifikant weit entfernt von der gesamten Datengruppe. Bei der weiteren Modellentwicklung werden keine Proben auf Grund ihres Einflusses auf das Modell aus dem Datensatz entfernt.

Im nächsten Schritt der Modellentwicklung wird versucht, durch die Anpassung der unteren Grenze des Kalibrierbereiches von 1850 Umdrehungen auf 2600 Umdrehungen eine Steigerung der Vorhersagequalität der Regression zur erreichen. Die Werte des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung unter 2600 Umdrehungen kommen während der Produktion (der Abriebklasse AC 4) nicht vor und können aus dem Kalibrierdatensatz entfernt werden. Anschließend wird das PLS-Modell 3_AI mit dem neuen Kalibrierbereich zwischen 2600 – 4950 Umdrehungen unter gleichen Parametern der Validierung neu berechnet. In der Tabelle 5.11 sind die Parameter des neu berechneten Modells 3_AI-1 zusammengefasst.

Tabelle 5.11: PLS-Modelle für die In-Line-Messung der Abriebfestigkeit, (RMSEC Kalibrierfehler, RMSECV Fehler der Kreuzvalidierung, R^2 Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung)

| Modell | Vorbehandlung | PLS-Faktoren | RMSEC [Anzahl der Umdrehungen] | RMSECV [Anzahl der Umdrehungen] | R^2 |
|--------|-----------------------------|--------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------|
| 3_AI | 2. Ableitung | 9 | 315 | 606 | 0,76 |
| 3_AI-1 | 2. Ableitung (2600-4950) | 9 | 225 | 446 | 0,78 |

Aus der Tabelle 5.11 wird ersichtlich, dass durch die Reduzierung des Kalibrierbereiches auf 2600 – 4950 Umdrehungen eine Verbesserung der Vorhersagequalität erreicht wird. Der Kalibrierfehler *RMSEC* des neue berechneten Modells *3_AI-1* verringert um 90 Umdrehungen und der Validierfehler *RMSECV* wird um 160 Umdrehungen reduziert. Zudem steigt der Wert des Bestimmtheitsmaßes R^2 von 0,76 auf 0,78.

Die Abbildung 5.42 zeigt das Regressionsdiagramm, in dem die gemessenen Werte des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung gegen die von dem Modell *3_AI-1* vorhergesagten Werte aufgetragen werden.

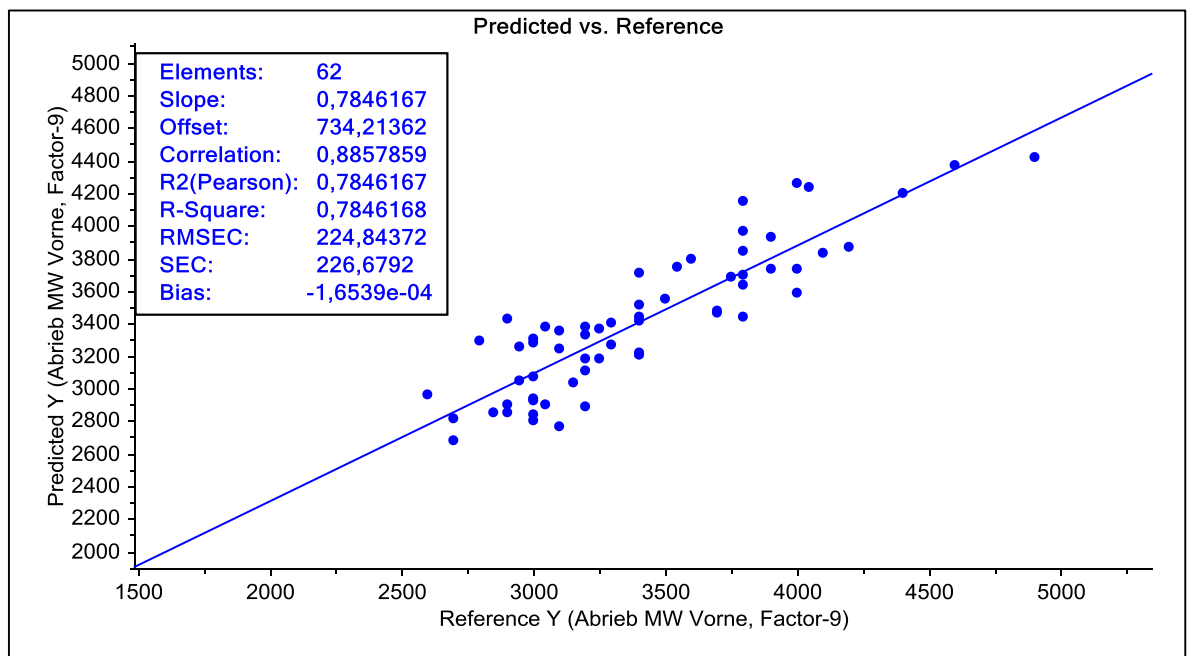


Abbildung 5.42: Regressionsdiagramm des Modells *3_AI-1* berechnet mit 9 Hauptkomponenten

Der Kalibrierfehler der Regression (*RMSEC*) von 225 Umdrehungen wird für die Vorhersage der Abriebfestigkeit der ausgehärteten Overlay-Schicht (Verschleißschicht) im Prozess in Bezug auf die Referenz-Methode für geeignet befunden.

Bei der weiteren Modellentwicklung wird auf die Bildung von Dekor-Gruppen für die Reduzierung des nach der Datenvorbehandlung vorhandenen Dekoreffekts auf Grund der relativ geringen Anzahl der Kalibrierproben (62 Probe im *PLS*-Modell 3_AI-1) verzichtet, um eine möglichst gleichmäßige Abdeckung des Versuchsraumes zu gewährleisten.

Das *PLS*-Modell 3_AI-1 mit 9 *PLS*-Komponenten wird nun zur In-Line-Messung der Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an Flüssiglinie getestet.

c) Diskussion: Modellentwicklung zur Bestimmung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie.

Bei der Entwicklung eines Regressionsmodells zur Bestimmung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung wird zusätzlich zu Absorptionseffekten auch die Streuung der NIR-Strahlung an den Feststoffpartikeln herangezogen.

Dabei liefert die Lichtstreuung an den Feststoffpartikeln einen wesentlichen Beitrag zur Bestimmung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung. Demzufolge wird der Schwerpunkt bei der Datenvorbehandlung auf die Reduzierung der dekorbedingten Basislinienverschiebung gelegt, ohne dabei die Informationen auf Grund der Streuung zu vermindern. [Huang 2010]

Nach der umfassenden Literaturrecherche zur passenden Vorbehandlungsmethoden, wird zur Korrektur der Basislinienverschiebung die derivative Datenvorbehandlung angewendet. In den meisten Publikationen wird die Messung der Partikelgröße von verschiedenen pulverförmigen Feststoffen mit der NIR-Spektroskopie in Zusammenhang mit chemometrischen Auswerteverfahren beschrieben.

Die Untersuchungen von Blanco im Jahr 2008 zur Bestimmung der Partikelgröße mit NIR-Spektroskopie zeigen, dass die zweite Ableitung die am besten geeignete Datenvorbehandlungsmethode für eine Modellentwicklung auf Basis der Lichtstreuung an den Feststoffpartikeln ist. Zudem wird dort auf die Wichtigkeit der Anwendung einer relativ hohen Anzahl der *PLS*-Komponenten (7 – 12) bei der Modellentwicklung hingewiesen [Blanco 2008]

In der Arbeit von Franke aus dem Jahr 1998 zur Bestimmung der Partikelgröße von Laktose Monohydrat mit NIR-Spektroskopie wird beschrieben, dass die Anwendung der zweiten Ableitung als Vorbehandlungsmethode nur eine geringfügige Verbesserung der Vorhersagequalität im Vergleich zu Rohspektren zeigt. [Franke 1998]

Im Rahmen dieser Arbeit werden mit der zweiten Ableitung in Bezug auf Vorhersagequalität der *PLS*-Modelle die besten Ergebnisse erreicht. Dabei zeigt das entwickelte *PLS*-Modell 3_AI-1 einen relativ geringen Kalibrierfehler von 225 Umdrehungen.

Der Kalibrierfehler wird hauptsächlich durch die inhomogene Verteilung der verschleißhemmenden Partikel in der Beschichtung und die Messungenauigkeiten bei der Ermittlung der Referenzwerte nach der *DIN EN 15468* bestimmt. Bei der Bestimmung der Beständigkeit der ausgehärteten Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung nach der *DIN EN 15468* wird das Prüfergebnis hauptsächlich durch die falsche Abschätzung der Größe des abgeriebenen Bereiches und Schwankungen des Prüfmittels Abriebstreifen sowie des Taber-Gerätes beeinflusst.

Die prüfmethodische Untersuchungen von Emmmler im Jahr 2015 zu Bestimmung des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung mittels Taber Abraser nach der *DIN EN 15468* zeigen, dass die Ergebnisse von verschiedenen Prüflaboren, die das Verhalten gegenüber der Abriebbeanspruchung von Prüfkörpern mit gleicher Abriebklasse (AC 4) untersucht haben, einer Schwankung von bis zu 30 % unterliegen. Die relativen starken Schwankungen der Werte können sogar bei den mehreren Prüfkörpern aus einer Probe sehr groß ausfallen. Als einer der wichtigen Einflussfaktoren auf die Prüfung wird die Oberflächenstruktur der Proben genannt. [Emmmler 2015]

Ein möglicher störender Dekoreffekt, der hier nicht ausführlich untersucht wurde, kann durch Erstellen der (Gruppen-) Modell für Dekore, die eine ähnliche Farbgebung aufweisen (Kapitel 5.3), reduziert werden.

d) In-Line Vorhersage der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie im Prozess

Die Bestimmung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung im Prozess erfolgt wie im Kapitel 4.4.c beschrieben vor dem Verpressen und Aushärten der Beschichtung. Nach der Installation des entwickelten Modells *3_AI-1* auf das NIR-Messsystem wird die Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung zusammen mit der Auftragsmenge der Overlay-Schicht an der Flüssiglinie In-Line verfolgt.

Während der Test-Phase des Modells werden in regelmäßigen Zeitabständen Referenzproben aus der Produktion entnommen und im Labor auf die Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung nach *DIN EN 15468* geprüft. Die Referenzwerte werden dann mit den spektroskopisch ermittelten Werten verglichen.

Die Abbildung 5.43 zeigt den zeitlichen Verlauf der mit dem *PLS*-Modell *3_AI-1* berechneten Werte und den Referenzwerte in einem 5-stündigen Zeitraum.

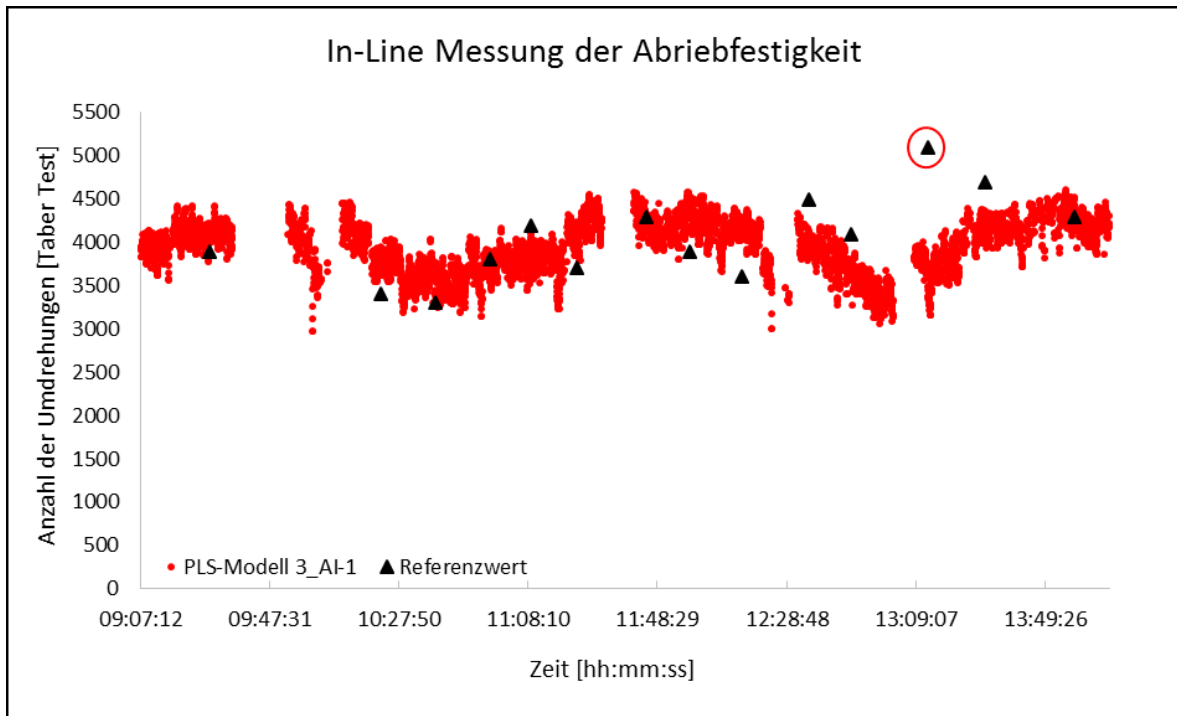


Abbildung 5.43: Zeitlicher Verlauf der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung und Referenzwerte, PLS-Modell 3_AI-1 (In-Line Messung am 06.10.2015, D3126)

Wie die Abbildung 5.43 zeigt, wird der zeitliche Verlauf der berechneten Werte des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung durch die Referenzwerte korrekt beschrieben. Der aufgezeichnete Trend der Messwerte wird hauptsächlich durch die prozessbedingten Schwankungen des Overlay-Auftrages bestimmt. Obwohl die absolute Genauigkeit der Messwerte des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung während der In-Line-Messung nicht erreicht wird, folgen die Vorhersagewerte meist richtig dem Trend der Referenzwerte. Nur eine rot umrandete Referenzprobe, die als Fehlmessung interpretiert wird, zeigt eine signifikante Abweichung von gesamten Verlauf der berechneten Werte. Die mittlere Abweichung der Vorhersagewerte von den Referenzwerten beträgt 260 Umdrehungen (ohne Ausreißer), was geringfügig außerhalb des Kalibrierfehlers des PLS-Modells liegt, und wird vermutlich durch den zufälligen Messfehler der Referenzmethode verursacht.

Im nächsten Schritt soll ein Einfluss von unterschiedlichen Dosiereinstellungen der Auftragswerke auf die In-Line-Messung untersucht werden. Zu diesem Zweck wird der Dosierspalt des ersten Auftragswerkes (AW 1), mit dem 50 % des gesamten Korundanteils in der Beschichtung aufgetragen wird, um 10 % und dann um weitere 15 % jeweils während der laufenden Produktion reduziert. Bei jeder Dosiereinstellung werden jeweils 12 Platten produziert, um die Anzahl der Ausschussplatten möglichst gering zu halten. Die Abbildung 5.44 zeigt den zeitlichen Verlauf der Werte des Verhaltens gegenüber der Abriebbeanspruchung aus der NIR-Messung bei der Veränderung der Dosiereinstellungen am 01.04.2015.

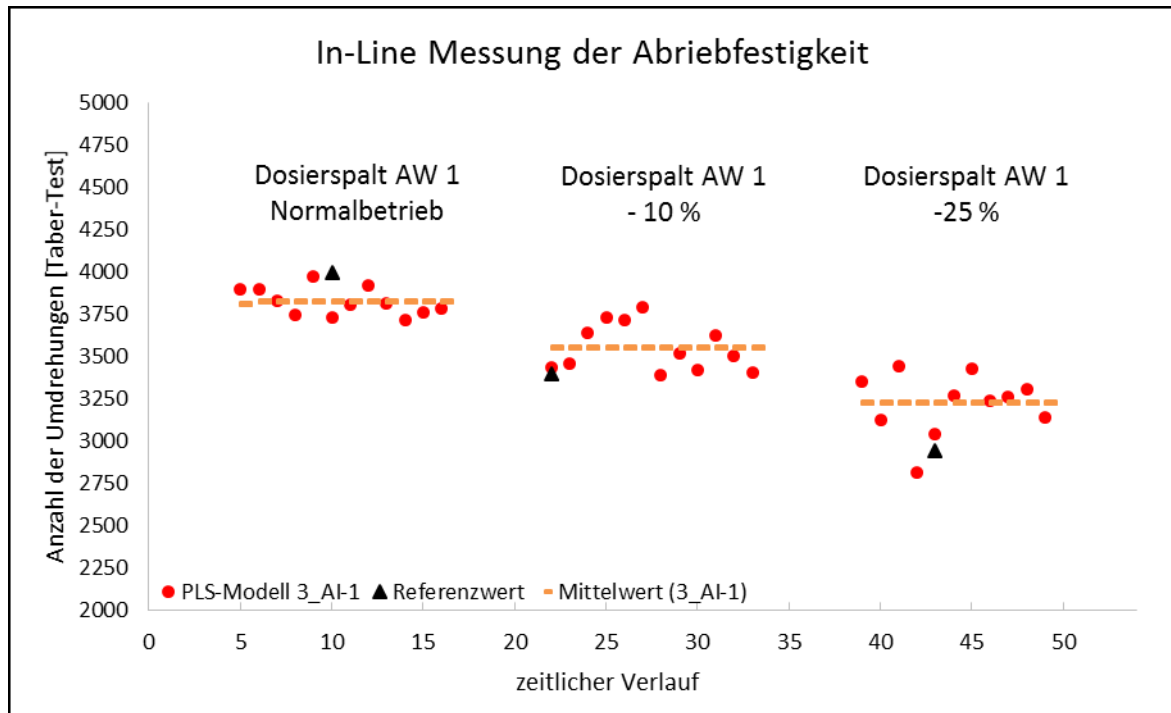


Abbildung 5.44: Zeitlicher Verlauf der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung bei der Variation des Dosierspaltes der ersten Auftragswalze kodiert über die Zeit als fortlaufende Nummer, PLS-Modell 3_AI-1, (In-Line Messung am 01.04.2015, D1404)

Die Abnahme der Werte des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung durch die Dosierspaltveränderung wird korrekt durch das PLS-Modell beschrieben. So zeigt die Reduzierung des Dosierspaltes AW 1 um 10 % eine Verringerung der Vorhersagewerte um 280 Umdrehungen und bei der weiteren Reduzierung des Dosierspaltes um 15 % nehmen die Werte um weitere 230 Umdrehungen ab. Der Vergleich der Referenzwerte mit den berechneten Werten des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung zeigt eine relativ gute Genauigkeit der NIR-Messung. Weiterhin wird eine hohe Schwankung der Vorhersagewerte (bis zu 600 Umdrehungen bei AW 1 – 25%) innerhalb einer Dosierspalteinstellung beobachtet, die vermutlich durch inhomogene Verteilung der abriebfesten Partikel in der Beschichtung verursacht wird.

Anschließend wird durch eine Veränderung der Position des NIR-Messkopfes die Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie untersucht. Dazu wird der NIR-Messkopf während der laufenden Produktion von außen in die Mitte versetzt.

Die Abbildung 5.45 zeigt die gemessenen Werte des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung an unterschiedlichen Messpositionen des NIR-Detektors.

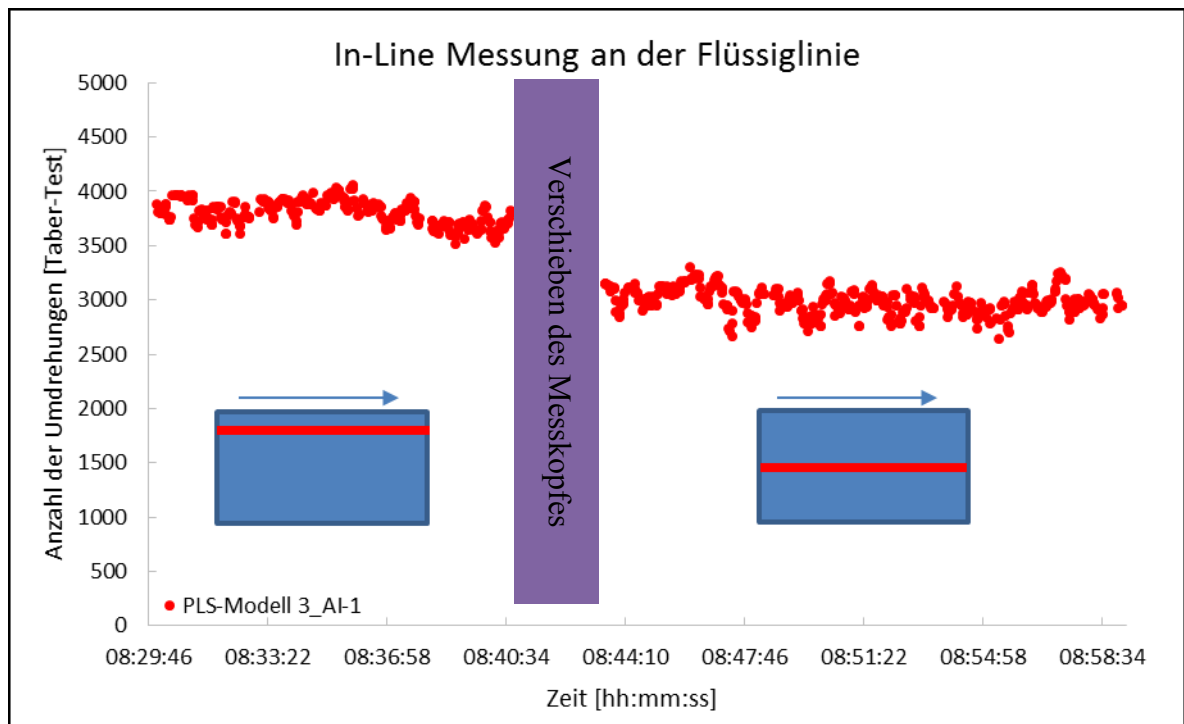


Abbildung 5.45: zeitlicher Verlauf der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung beim Ändern der Messposition des NIR-Detektors, PLS-Modell 3_AI-1 (In-Line Messung am 09.10.2015, D3128)

Wie der in der Abbildung 5.45 dargestellte zeitliche Verlauf zeigt, nehmen die mit NIR-Spektroskopie ermittelten Werte des Verhaltens gegenüber der Abriebbeanspruchung nach dem Verschieben des Messkopfes von außen zur Mitte um ca. 650 Umdrehungen ab.

Eine ähnliche Verteilung der Verschleißfestigkeit ausgedrückt als Abriebwerte, zeigen auch die Untersuchungen zur Verteilung der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung auf der Platte im Kapitel 5.4.1 (Abbildung 5.37)

e) Diskussion: In-Line Vorhersage der Beständigkeit der Beschichtung gegenüber Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie im Prozess

Die Validierung des entwickelten PLS-Modells 3_AI-1 im Prozess zeigt eine hinreichend genaue Schätzung des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung, so dass die NIR-Messung für die kontinuierliche Überwachung des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung an der Flüssiglinie eingesetzt werden kann.

Bei der NIR-Messung wird das Verhalten der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung von jeder Platte zerstörungsfrei in Echtzeit bei der laufenden Produktion überwacht, was bei der herkömmlichen Prüfung der Beständigkeit gegenüber der Abriebfestigkeit nach DIN EN 15468 im Rahmen der Qualitätsüberwachung nicht möglich ist. Zudem ist es möglich durch das Traversieren des NIR-Messkopfes über die gesamte Anlagenbreite zu messen, um die Verteilung der Verschleißfestigkeit auf der Platte zu analysieren.

An der Flüssiglinie werden die Produkte im Rahmen der routinemäßigen Qualitätsüberwachung stichprobenartig mindesten 3 mal täglich auf das Verhalten gegenüber der Abriebbeanspruchung geprüft. Bei einer Prüfung werden zwei Proben nach *DIN EN 15468* (Kapitel 4.4. a) analysiert. Die Prüfung ist allerdings wegen den relativ teuren normierten Schleifpapierstreifen sehr kostenintensiv und zeitaufwendig, und liefert nur Einzelwerte, die auch keine Aussage für die gesamte Produktionsbreite zulassen.

In der Tabelle 5.12 ist der minimale Zeit- und Kostenaufwand für die Prüfung der Verschleißfestigkeit an einem Tag an einer Produktionsanlage nach *DIN EN 15468* für ein Produkt mit der Abriebklasse AC4 zusammengefasst:

Tabelle 5.12: Zeit- und Kostenaufwand für die Prüfung der Verschleißfestigkeit nach *DIN EN 15468*

| Durchführen der Prüfung | Zeitaufwand [Stunden] | Materialkosten [Euro] |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Eine Probe (AC4) | 1,5 | 20* |
| Ein Test (zwei Proben) | 1,5** | 40 |
| Ein Tag (drei Tests) | 4,5 | 120 |

* Preis für ein Schleifpapierstreifen beträgt 0,50 Euro

** Es können zwei Proben gleichzeitig geprüft werden

Demzufolge nimmt die routinemäßige Kontrolle der Verschleißfestigkeit an der Produktionsanlage pro Tag 4,5 Stunden in Anspruch und die Materialkosten belaufen sich auf mindesten 120 Euro.

Die In-Line-Messung der Verschleißfestigkeit mit der NIR-Spektroskopie würde die Materialkosten und den Zeitaufwand für die Durchführung der Prüfung nach *DIN EN 15468* stark senken, weil die Prüfung auf wenige Stichproben in der Woche reduziert werden kann, die auch gleich für die Kalibrierung und Validierung der NIR-Messmethode genutzt werden.

Bei der routinemäßigen NIR-Messung soll auf die verwendete Spezifikation der verschleißhemmenden Feststoffe geachtet werden, da diese einen direkten Einfluss auf die Streuung des auf die Probe eingestrahlten Lichtes und demzufolge auf die Messgenauigkeit hat [Kessler 2006]. Auch bei der Änderung der Beschichtungsrezeptur muss die Messgenauigkeit des verwendeten Modells kontrolliert werden

Da die NIR-Messung noch vor dem Aushärten der Beschichtung erfolgt, müssen die Einflüsse weiterer Prozessparameter wie die Variation der Trocknertemperatur, sowie der Presszeit und Presstemperatur auf das Verhalten der Beschichtung gegenüber der Abriebbeständigkeit untersucht werden, um die Erhöhung der Robustheit und Steigerung der Genauigkeit der Prozessüberwachung zu erreichen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich eine Echtzeitüberwachung der Auftragsmenge der Grundierungs- und Verschleißschicht sowie des Verhaltens der Beschichtung gegenüber der Abriebbeanspruchung mittels NIR-Spektroskopie bei der industriellen Beschichtung von Holzwerkstoffen entwickelt werden.

Das Erstellen der Kalibriermodelle für die NIR-Messung erfolgte unter Anwendung verschiedener Datenvorbehandlungsmethoden über das Verfahren der Partial Least Squares Regression (*PLS*-Regression).

Bei der Modellentwicklung für die In-Line-Messung der Auftragsmenge der Grundierung konnten mit der Datenvorbehandlungsmethoden *EMSC* (Extended Multiplicative Signal Correction) und 1. Ableitung mit anschließender *SNV* (Standard Normal Variate) – Korrektur die besten Ergebnisse in Bezug auf Kalibrier- und Validierfehler erreicht werden. Während der NIR-Messung der Auftragsmenge der Grundierung an der Produktionsanlage erwies sich jedoch nur die *EMSC* als geeignet. Für die In-Line-Messung der Auftragsmenge im Prozess wurde ein robustes Regressionsmodell in einem Bereich zwischen 3 – 43 g/m² mit einem Kalibrierfehler (*RMSEC*) von 2,31 g/m² und Validierfehler (*RMSECV*) 2,41 g/m², sowie dem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,96 erzeugt.

Die Modellentwicklung für die In-Line-Messung der Auftragsmenge der Verschleißschicht erwies sich problematisch, da die zu analysierenden Proben zum einen sehr unterschiedliche Farbigkeit der Dekorschicht aufwiesen und zum anderen einen hohen Anteil der Feststoffpartikel beinhalten, die als Streuzentren des Lichtes in der Beschichtung agieren. Die störenden Streu- und Dekoreffekte konnten durch die Datenvorbehandlungsmethode *EMSC* am effektivsten korrigiert werden. Die NIR-Messung zeigt auch trotz der Datenvorbehandlung eine gewisse Dekorabhängigkeit. Eine zusätzliche Unterteilung der Referenzproben in Gruppen mit ähnlichen Farbgebung stellt eine Möglichkeit dar, den Dekoreffekt weiter zu kompensieren.

Für die In-Line-Messung der Verschleißschicht an der Produktionsanlage wurden zwei robuste *PLS*-Modelle für zwei Dekorgruppen in einem Bereich von 25 – 147 g/m² mit dem Validierfehler (*RMSECV*) von 11,0 g/m² und dem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,90 für die helle Dekore, und *RMSECV* von 10,6 g/m² und R^2 von 0,93 für die dunkle Dekore, entwickelt.

Bei der Modellentwicklung für die Überwachung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung wird der Schwerpunkt der Datenvorbehandlung auf die Reduzierung des Dekoreffektes gelegt, ohne dabei die Lichtstreuung an den Feststoffpartikeln, die die Hauptinformationen über die Menge der verschleißhemmenden Partikel in der Beschichtung beinhaltet, zu reduzieren. Das konnte mit der zweiten Ableitung der Spektren am effektivsten erreicht werden.

Die Echtzeitüberwachung des Verhaltens gegenüber Abriebbeanspruchung wurde mit einem *PLS*-Modell, das einen Validierfehler unter 300 Umdrehungen (Taber-Test nach *DIN EN 15468* und das Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,79 erreicht, durchgeführt.

Die Anwendung der entwickelten *PLS*-Modelle im Prozess zeigte, dass obwohl die absolute Genauigkeit der Messwerte nicht immer erreicht werden konnte, die Prozessinformationen hinreichend gut mit der NIR-Messung beschrieben werden. Dabei wurde der Prozess in Bezug auf die kalibrierten Parameter kontinuierlich in Echtzeit überwacht, was einen schnellen Eingriff in den Prozess ermöglicht. Dadurch konnte vertieftes Verständnis über den Beschichtungsprozess gewonnen werden.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- Abdi 2007 H. Abdi “*Partial Least Square Regression*” Encyclopedia of Measurement and Statistics, 2007 Thousand Oaks (CA): Sage.
- Abney 1881 W. Abney, E. R Festing. “*On the Influence of the Atomic Grouping in the Molecules of Organic Bodies on their Absorption in the Infrared Region of the Spectrum*” Philolosophical Transactions. Royal Society of London. 1881 172: 887 - 918
- Andreis 1995 M. Andreis, J.L. Koenig, M. Gupta, S. Remesh „*Solid State ¹³C NMR Study of Hexa(methoxy methyl)melamine and Melamine-formaldehyde Selfcondensates*” Polymer Science, Polymer Physics, 1995 33: 1461 – 1479
- Anonymous-1 <http://www.boden-designer.de/assets/images/Laminataufbau.gif> am 23.08.2015
- Anonymous-2 <http://psi.physik.kit.edu/313.php> am 02.09.2015
- Anonymous-3 http://www.pulpandpapercanada.com/media/k2/galleries/1100000084/Figure-1_diffuse-reflectance.jpg am 01.07.2016
- Atkins 2006 P. W. Atkins, J. de Paula „*Physikalische Chemie*“, WILEY-VCH Verlag Weinheim 2006 4. Auflage
- Bal 2011 A. Bal, I. Acar, G. Güçlüü. “*A novel type nanocomposite coating based on alkyd-melamine formaldehyde resin containing modified silica: Preparation and film properties*” Journal of Applied Polymer Science 2012 125: 85 - 92
- Balthasar 2003 D. Balthasar, V. Rehrmann, “*VIS/NIR Spektroskopie zur Wertstoffsartierung und Qualitätsanalyse*“ TiTech Visionsort GmbH, Andernach 2003
- Barton 2002 Franklin E. Barton, II „*Theory and principles of near infrared spectroscopy*“ Spectroscopy Europe 2002 14: 12-18
- Becker 1968 E. Becker, R. Vieweg, *Kunststoff-Handbuch Band 10: Duroplaste. Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung*, Hanser Fachbuchverlag München 1968 1. Auflage
- Beyer 2003 J. Beyer „*Nahinfrarotspektroskopische Untersuchungen an pharmazeutischen Hilfsstoffen und festen Arzneiformen*“ Dissertation, Bonn 2003

- Blanco 2008 M. Blanco, A. Peguero, „*An expeditious method for determining particle size distribution by near infrared spectroscopy: Comparison of PLS2 and ANN models*“ Talanta 2008 77: 647–651
- Braun 1973 D. Braun, V. Legradic: „*Strukturuntersuchungen an Melamin-Formaldehyd-Reaktionsprodukten*“ Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1974 36: 41-55
- Burns 2008 D. A. Burns, E. W. Ciureczak „*Handbook of Near-Infrared Analysis*“ *Practical spectroscopy*; Taylor & Francis Group 2008 3rd Edition
- Concept 2015 <http://www.nir-concept.de/nir-spektroskopie/nir-leistungsmerkmale/index.html> von 28.08.2015
- Danzer 2001 K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, „*Chemo-metrik, Grundlagen und Anwendungen*“ Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001 1. Auflage
- DE 102008041052 Deutsches Patent „*Vorrichtung zur berührungslosen Ermittlung des Trocknungsgrades einer Lackschicht*“. 02.2010
- DE 10318481 Deutsches Patent „*Verfahren zur kontinuierlichen Synthese eines Melaminflüssigharzes*“, 04.2003
- DE 19532819 Deutsches Patent „*Verfahren zur Herstellung einer Holzwerkstoffplatte*“, 09.1995
- DE 19903912 Deutsches Patent „*Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Laminats und danach hergestelltes Laminat*“, 02.1999
- Denk 2013 A. Denk, „*Untersuchungen der Oberflächenbeschichtung der HDF-Platten*“ *Forschungspraktikum*, Universität Rostock 2013
- DIN EN 316 DIN EN 316:2009-07 „*Holzfasерplatten - Definition, Klassifizierung und Kurzzeichen*“
- DIN 5031-7 DIN 5031-7:1984-01 „*Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik - Teil 7 Benennung der Wellenlängenbereiche*“.
- DIN EN 622-5 DIN EN 622-5:2010-03 „*Faserplatten - Anforderungen - Teil 5: Anforderungen an Platten nach dem Trockenverfahren (MDF)*“.
- DIN EN 13329 DIN EN 13329:2009-01 „*Laminatböden - Elemente mit einer Deckschicht auf Basis aminoplastischer, wärmehärtbarer Harze - Spezifikationen, Anforderungen und Prüfverfahren*“

-
- | | |
|--------------|--|
| DIN EN 14978 | DIN EN 14978:2013-12 „ <i>Laminatböden - Elemente mit einer elektronenstrahlgehärteten Deckschicht auf Acryl-Basis - Spezifikationen, Anforderungen und Prüfverfahren</i> “ |
| DIN EN 15468 | DIN EN 15468:2013-12 „ <i>Laminatböden - Direktbedruckte Elemente mit Kunstharz-Deckschicht - Spezifikationen, Anforderungen und Prüfverfahren</i> “. |
| Dodiuk 2014 | H. Dodiuk, S.H. Goodman “ <i>Handbook of Thermoset Plastics</i> ”, Elsevier 2014 3rd Edition |
| Dunky 2002 | M. Dunky, P. Niemz, „ <i>Holzwerkstoffe und Leime, Technologie und Einflussfaktoren</i> “ Springer Verlag Berlin, 2002 |
| Ebeling 2007 | F.-W Ebeling, O. Schwarz, „ <i>Kunststoffkunde</i> “, Vogel Buchverlag, Würzburg 2007 |
| Elsner 2012 | P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, „ <i>Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendung</i> “ Springer Verlag, Heidelberg, 2012 8. Auflage |
| Emmler 2015 | Emmler, Adamska-Reiche, Wenk; „ <i>Prüfverfahren für neuartige strukturierte Laminatfußböden</i> “ 10. Fußbodenkolloquium in Dresden 05-06.11.2015, IHD 2015 |
| EP 0012249 | Europäisches Patent “ <i>Modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Harz</i> ”, 11.1979 |
| EP 0711792 | Europäisches Patent “ <i>Melaminharze</i> ”, 10.1995 |
| EP 1454763 | Europäisches Patent „ <i>Dekoratives Veredeln einer Holzwerkstoffplatte</i> “, 09.2004 |
| EP 1761400 | Europäisches Patent „ <i>Platte mit einer dekorativen Oberfläche</i> “, 06.2005 |
| EP 1857 809 | Europäisches Patent „ <i>Verfahren zur Messung einer Beschichtungsmenge und Verfahren zur Schätzung des Eluierungsverhaltens</i> “, 02.2006 |
| EP 2703074 | Europäisches Patent „ <i>Verfahren zur Herstellung von Melamin/Formaldehyd-Schaumstoffen</i> “, 09.2012 |
| EP 0329154 | Europäisches Patent “ <i>Application Process for the production of a decorative thermosetting laminate</i> “, 02. 1989 |
| EPLF 2015 | European Producers of Laminate Flooring Produktaufbau http://www.eplf.com/de/laminat/produktaufbau.html von 23.08.2015 |

- Figura 2004 L.O. Figura „*Lebensmittelp Physik: Physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung*“ Springer-Verlag Berlin, 2004
- Fink 2002 M. Fink „*Einsatz der Nah – Infrarot (NIR) – Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung ausgewählter pflanzlicher Inhaltsstoffe*“ Dissertation Technische Universität Braunschweig 2002
- Franke 1998 P. Frake, I. Gill, C. N. Luscombe, D. R. Rudd, J. Waterhouse, U. A. Jayasooriya, “*Near-infrared mass median particle size determination of lactose monohydrate, evaluating several chemometric approaches*“ Analyst 1998 123: 2043–2046
- Gowen 2011 A. Gowen, Y. Tsuchisaka, C. O’Donnell, R. Tsenkova, „*Investigation of the Potential of Near Infrared Spectroscopy for the Detection and Quantification of Pesticides in Aqueous Solution*” American Journal of Analytical Chemistry, 2011 2: 53-62
- Günzler 2003 H. Günzler, H.-U. Gremlich „*IR-Spektroskopie: Eine Einführung*“, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2003 4. Auflage
- Hamprecht 1968 G. Hamprecht, M. Schwarzmann „*Synthese von Melamin aus Harnstoff nach einem drucklosen Einstufenverfahren*“ Chemie-Ingenieur Technik. 1968 40: 462-464
- Henriques 2012 A. Henriques, P. Cruz, J. Martins, J. Ferra, “*Determination of Formaldehyde/Urea Molar Ratio in Amino Resins by Near-Infrared Spectroscopy*” Journal of Applied Polymer Science, 2012 124: 2441–2448
- Herschel 1800 W. Herschel, “*Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun*” Philosophical Transactions. Royal Society of London 1800 90: 284-292
- Hesse 1995 M. Hesse, H. Meier „*Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*“, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1995
- Hollandt 2009 J. Hollandt, I. Flegel, “*Infrarotstrahlung*” in Welt der Physik 17.04.2009. <http://www.weltderphysik.de/gebiet/atome/elektromagnetisches-spektrum/infrarotstrahlung> von 02.09.2015
- Huang 2010 J. Huang, S. Torres, M. Moshgbar, “*Practical Considerations in Data Pre-treatment for NIR and Raman Spectroscopy*” American Pharmaceutical Review, October 2010

- Jiang 2012 S. Jiang, H. Hou, A. Greiner, S. Agarwal, „*Tough and Transparent Nylon-6 Electrospun Nanofiber Reinforced Melamine–Formaldehyde Composites*“ Applied Materials and Interfaces 2012: 2597–2603
- Johnes 1994 F. N. Johnes, G. Chu, U. Samaraweera: „*Recent studies of self-condensation and co-condensation of melamine-formaldehyde resins; cure at low temperatures*“, Progress in Organic Coatings, 1994 24: 189–208
- Kandelbauer 2009 A. Kandelbauer, P. Widsten, „*Antibacterial melamine resin surfaces for wood-based furniture and floor*“ Progress in Organic Coatings, 2009 65: 305–313
- Kandelbauer 2010 A. Kandelbauer, G. Wuzella, E. Dolezel-Horwath, R. Kessler, „*Möglichkeiten der Online-NIRSpektroskopie im Bereich der Fertigungsindustrie am Beispiel der umfassenden Produktionskontrolle von dekorativen Schichtstoffen*“ Chemie Ingenieur Technik 2010 82:537- 544
- Kasprzyk 2001 H. Kasprzyk, M. Jozwiak, S. Proszkyk, „*Application of NIR spectroscopy for analysis of amino adhesive resins applied in wood based materials*“ Folia Forestalia Polonica 2001 32: 67-74
- Kessler 2006 R. Kessler, „*Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*“ WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2006
- Kessler 2007 W. Kessler, „*Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*“ WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2007
- Kessler 2014 W. Kessler, „*Multivariate Datenanalyse mit dem Programm The Unscrambler X*“ Kursmanuskript Reutlingen, 2014
- Kniest 1992 C. Kniest, „*Charakterisierung von Span-Leim-Gemischen mittels NIR-Spektroskopie*“ Holz als Roh- und Werkstoff 1992 50: 73-78
- Köhler 1943 R. Köhler „*Härtung von MelaminformaldehydKondensationsprodukten*“ Kolloidal-Zeitschrift 1943: 138-144
- Krapf 2015 C. Krapf „*Unscrambler 10.3 Schulung für Kronotex*“ Präsentation vortrag Fa. Perten Instruments, 23-24.11.2015, Hamburg,
- Kumar 2011 H.P.R. Aenugu, Kumar, Srisudharson, N. Parthiban Ghosh, Banji „*Near Infra Red Spektroskopy – An Overview*“ International Journal of ChemTech Research 2011 3: 825-836

-
- Mahler 1998 J. Mahler, „*Melaminfarbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen*“, Dissertation Freie Universität Berlin 1998
- Mantau 2012 U. Mantau, „*Standorte der Holzwirtschaft, Holzrohstoffmonitoring, Holzwerkstoffindustrie – Kapazitätsentwicklung und Holzrohstoffnutzung im Jahr 2010*“, Universität Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft, Hamburg, 2012
- Martens 1989 H. Martens, T. Naes „*Multivariate Calibration*“ J. Willey & Sohn, New York 1989
- MCGroup 2014 “*Situation in World Melamine Market Is Steadily Improving*”, Report of Merchant Research and Consulting, Ltd United Kingdom 08.2014
- Nilges 2015 P. Nigel, H. Unland, „*Jenseits der Holzfeuchte*“ Holz-Zentralblatt Holzwerkstoffe 2015 50: 1239
- Panero 2013 P. Panero, F. Panero, J. Panero, H. da Silva, “*Application of Extended Multiplicative Signal Correction to Short-Wavelength near Infrared Spectra of Moisture in Marzipan*” Journal of Data Analysis and Information Processing, 2013 1: 30-34
- Pergo 2013 Internetseite der Fa. Pergo, www.pergo.com/en-gb/Intellectual-Properties/About-Pergo-IP/History/ Aufgerufen am 30.07.2013
- Petersen 1973 H. Petersen, W. Reuther, W. Eisele, O. Wittmann, „*Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-formaldehyd-Bindemitteln*“ Holz als Roh- und Werkstoff, 1973 31: 463-469
- Plath 1967 L. Plath “*Einfluss von Presszeit und Presstemperatur auf die Formaldehyd-Abspaltung*“, Holz als Roh- und Werkstoff, 1967 25: 63-68
- Polytec 2007 „*Prozesskontrolle mit NIR Spektroskopie*“, Applikationsnote November 2007 Polytec GmbH
- Preuß 2014 A. Preuß „*Hauptkomponentenanalyse (PCA)*“ Manuskript, Uni Hamburg, Wintersemester 2013/14
- Princz 2012 S. Princz „*Inline-Bestimmung des Ethanol- und Glucosegehalts in einem Laborfermenter mit Hilfe der NIR-Spektroskopie und multivariater Datenanalyse*“ Hochschule Ulm Master-Thesis, 2012

- Roberts 2004 C. A. Roberts, J. Workmann Jr., J. B. Reeves III „*Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*“ American Society of Agronomy, 2004 44
- Römpp 2015 RÖMPP Online, Georg Thieme Verlag KG vom 18.08.2015
- Roth 1999 H. Furumoto, U. Lampe, H. Meixner, C. Roth „*Infrarotanalyse zur Messung der Holzqualität*“ Holz als Roh- und Werkstoff 1999 57: 23-28
- Scheepers 1995 M.L. Scheepers, P.J Andriaenses, J.M Gelan et al. „*Demonstration of methylen-ether bridge formation in melamine-formaldehyde resin*“ Polymer Chemistry, 1995 33: 915-920
- Schmidt 1966 A. Schmidt, „*Herstellung von Melamin aus Harnstoff bei Atmosphärendruck*“ Chemie Ingenier Technik 1966 38: 1140-1144
- Schmidt 2000 W. Schmidt, „*Optische Spektroskopie: Eine Einführung*“, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2000 2. Auflage
- Schwanninger 2011 M. Schwanninger, J.C. Rodrigues, K. Fackler „*A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components*“ Near Infrared Spectroscopy. 2011 19: 287-308
- Skrabal 2009 P. M. Skrabal, „*Spektroskopie: Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich*“, vdf Hochschulverlag AG, Zürich , 2009
- Stoye 1996 D. Stoye, W. Freitag, „*Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendung*“ Hanser Verlag München 1996
- Thimm 2009 L. Thimm „*FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen*“ Dissertation, Universität Duisburg-Essen 2009
- US 20030048440 U.S. Patent „Method for continuous determination of the properties of a flow of wood fibres for fabrication of fibreboard“, 03.2003
- US 2009163694 U.S. Patent „*Process for the continuous production of high efficient aqueous amino formaldehyde resin solutions*“, 12.2007
- US 3386999 U.S. Patent „*Synthesis of melamine*“, 06.1968
- US 4210692 U.S. Patent „*Overlay sheet and wood laminate*“, 11.1978

- US 5091647 U.S. Patent "*Method and apparatus for measuring the thickness of a layer on a substrate*", 12.1990
- Wang 2011 H. Wang, T. Mahar, X. Liu, P. Swan, X. Wang „*Modelling of fibre-diameter-dependent light scattering to determine diameter corrections for colour measurement of wool*” The Journal of The Textile Institute, 2011 102: 1031-1043
- Wegler 1963 R. Wegler, H. Herlinger: „*Polykondensations- bzw. Polyadditionsprodukte von Carbonylund Thiocarbonylverbindungen*“, Methoden der Organischen Chemie, G. Thieme Verlag Stuttgart 1963 4. Auflage: 193-424
- Wilhelm 2016 P. Wilhelm, "*Schwingungsspektroskopie (IR und Raman)*" Technische Universität Graz Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung Graz, www.lamp.tu.graz.ac.at/~nanoanal/de/sub_methoden.php?cms_id=M39 Aufgerufen am 27.03.2016
- WO 2004016599 International Patent „*Process for the preparation of melamine*“, 07.2003
- WO 2006119814 International Patent „*Method for producing of melamine*“, 02.2006
- WO 2010112125 International Patent „*Method for producing panels and panel produced according to the method*“, 10.2010
- WO 2007021235 International Patent "*Method for production of layered substrates*", 02.2007
- WO 2013081552 International Patent "*Melamine Aldehyd Polymers*", 06.2013
- Womac 2010 Al Womac, L. Liu, X. P. Ye, A. M. Saxton, "*Pretreatment of near infrared spectral data in fast biomass analysis*" Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2010 18: 317–331

8. ANHANG

Der Anhang ist in elektronischer Form auf einer CD-ROM in dieser Arbeit vorzufinden.

Auf der CD-ROM befinden sich

- Abbildungen der verwendeten Dekore